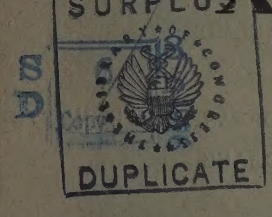
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ТОМ
XXX

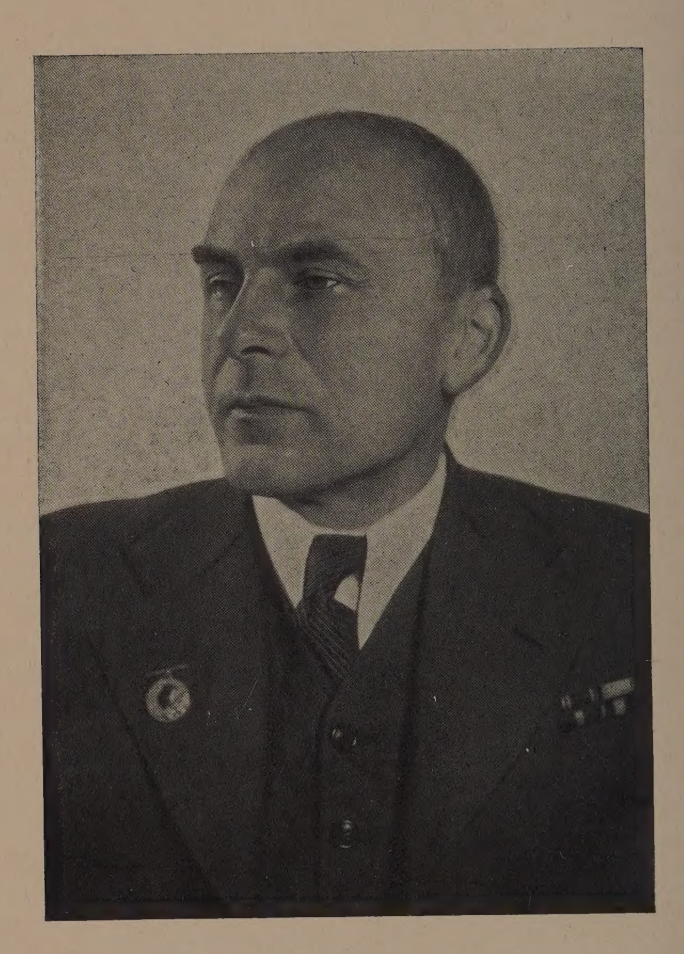
5
ВЫПУСК

МАЙ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21



АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ
ТЕРЕНИН

Редакция Журнала физической химии
горячо приветствует и поздравляет академика

Александра Николаевича
ТЕРЕНИНА,

выдающегося исследователя
в области физической химии,
в день его 60-летия и
желает ему здоровья и многих лет
плодотворной работы

АКАДЕМИК А. Н. ТЕРЕНИН

(К 60-летию со дня рождения)

6 мая текущего года исполнилось 60 лет со дня рождения одного из выдающихся советских физико-химиков — академика Александра Николаевича Теренина. А. Н. Теренин является не только крупнейшим фотохимиком Советского Союза, но и выдающимся представителем фотохимии в мировой науке.

Труды А. Н. Теренина представляют собой цепь последовательно развиваемых работ — от исследований действия света на атомы паров металлов до фотохимии сложных биохимических систем. В основу своих работ А. Н. Теренин положил использование оптических явлений не столько для анализа структуры атомов и молекул, успешно развивавшегося и на Западе, сколько для анализа процессов, происходящих в атомах и молекулах.

В основу применявшейся методики исследований А. Н. Терениным были положены, во-первых, строго избирательное воздействие монохроматическим светом на атомы и молекулы для их возбуждения, диссоциации и стимулирования химических процессов (собственно фотохимия) и, во-вторых, исследование вызванных этим светом атомных и молекулярных процессов при помощи оптических явлений и в первую очередь особо чувствительного метода люминесценции. В этой методике свет выступал в двоякой роли: и как активный агент, и как средство анализа фотопроцессов.

А. Н. Теренин начал первый цикл своих работ с исследования оптического возбуждения атомов металлов к испусканию их спектров. В то время (1922—1925 гг.) был известен оптический резонанс паров ртути и натрия (Вуд, Дюнуайе 1913—1914 гг.). В России вопросами флуоресценции газов никто не занимался. С. Я. Терешин и С. И. Вавилов изучали флуоресценцию растворов органических красителей.

А. Н. Теренин показал возможность избирательно возбуждать испускание спектральных линий атомов длинного ряда металлов (Hg, Cd, Tl, Pb, Bi, Zn, Sn и As) в парообразном состоянии и анализировать расположение уровней энергии в их электронных оболочках.

Эти исследования производились в эпоху наиболее бурного развития учения о строении атома и потому имели большое значение для установления схем спектральных термов перечисленных элементов. Таким образом оптическое возбуждение атомов вошло в физику как новый, более тонкий метод, чем возбуждение электронным ударом, которым увлекались в те годы физики у нас и за рубежом. В методическом отношении работы по оптическому резонансу отчетливо показали возможность управления электронными переходами в атомах, управления более чувствительного и тонкого, чем это допускает методика возбуждения ударами электронов. Надо при этом иметь в виду, что все эти результаты были получены на самодельных, нередко на собственноручно собранных приборах — спектрографах и фотометрах.

Второй цикл работ А. Н. Теренина, охвативший период с 1925 по 1932 г., был переходом от атомов к простейшим газообразным соединениям — парам двуатомных, а затем многоатомных галогенидов, как наиболее летучим. Он включает в себя открытие явления оптической диссоциации моле-

кул солей в парах с образованием возбужденных атомов и радикалов. Это явление связано с разрешением основной проблемы теоретической фотохимии — с вопросом о природе первичного фотохимического процесса.

При освещении паров иодистого натрия ультрафиолетовым светом коротковолновой области ($\lambda < 2950$ Å) было обнаружено интенсивное испускание желтой линии атома натрия. Тщательными контрольными опытами и энергетическим подсчетом А. Н. Теренин показал, что молекула иодистого натрия расщепляется поглощенным квантом света. Таким образом впервые экспериментально была наглядно показана возможность фотохимического распада ионной молекулы на нейтральные атомы; иными словами, было дано прямое доказательство возможности перевода под действием света гетерополярной связи в связь гомеополярную с последующим распадом молекулы.

Особенно эффективной была фотодиссоциация молекулы иодистого таллия с гомеополярным типом связи, из которой выделяется возбужденный атом таллия, испускающий две спектральные линии с общего верхнего уровня, а именно, ультрафиолетовую линию 3776 Å и зеленую — 5351 Å. Развивая дальше это направление, А. Н. Теренин, совместно с Б. В. Поповым, показал возможность фотодиссоциации гомеополярных молекул ($TlCl$, $TlBr$ и TlJ) на ионы в одном элементарном акте по появлению тока в освещаемых парах. К первому периоду относятся также опыты, проведенные совместно с К. С. Ляликовым, по хемилюминесценции при реакции разреженных паров щелочных металлов с парами иода.

За исследованием двуатомных молекул солей последовал цикл работ по «светящейся» фотодиссоциации и спектру поглощения молекул типа MX_2 и MX_3, где M — атом металла и X — атом галоида. Так же наглядно, как и для молекул MX, была открыта серия разнообразных реакций фотодиссоциации. Так, например, при освещении паров HgX_2, $XHgCH_3$, CdX_2, ZnJ_2, $XZnCH_3$ и др. коротким ультрафиолетовым светом наблюдалось испускание молекулярного полосатого спектра, принадлежащего радикалам HgX, CdX, ZnJ и т. п. Последовательное изучение люминесценции при фотохимических реакциях позволило А. Н. Теренину в работе совместно с Р. Чубаровым показать непосредственно возможность иного типа фотодиссоциации молекулы, а именно, выделение из SnJ_4 действием одного кванта целой валентно-насыщенной молекулы J_2 в светящемся состоянии.

Применение особо короткой ультрафиолетовой (шумановской) радиации позволило А. Н. Теренину вместе с Г. Г. Неуйминым позднее распространить методику испускания при фотодиссоциации и на такие многоатомные молекулы, как вода, спирты, кислоты, аммиак, нитрилы и другие, в газообразном состоянии.

Увлекательная эпопея этого второго цикла работ по использованию люминесценции как мощного средства для прослеживания звеньев элементарных процессов изложена в монографии А. Н. Теренина: «Фотохимия паров солей», отличающейся богатством фактического материала. В этот же период им был написан курс «Введение в спектроскопию», который содержал ясное и в сущности первое доступное студентам изложение основ теории спектров атомов и молекул.

Параллельно со вторым циклом работ А. Н. Терениным был начат и третий цикл опытов по исследованию кинетики взаимодействия возбужденных атомов и радикалов с молекулами окружающего газа (1931—1936 гг.). Разлагая молекулу светом различной частоты, можно было получить атомы или радикалы с различным запасом кинетической или колебательной энергии, а следовательно, выяснить влияние этого фактора на протекание взаимодействия атома или радикала с другой молекулой. Тушение, вызываемое столкновениями с посторонними молекулами, давало возможность выяснить эффективность элементарных процессов. Была обнаружена резкая зависимость эффективности столкновения от кинетической энергии,

а также, в случае радикалов, от колебательной энергии; это было сопоставлено как с наличием определенной энергии активации, так и с необходимостью некоторой длительности взаимодействия. В работах второго и третьего циклов уже принимает участие большая группа молодежи (Н. А. Прилежаева, Б. В. Попов, Г. Г. Неуймин, С. П. Тибилов) сложившейся к тому времени лаборатории фотохимии государственного оптич. и-та.

Установление описанных явлений сыграло большую роль в развитии современных представлений об элементарных фотохимических реакциях атомов в молекуле и положило начало их повторению и воспроизведению за границей, продолжающемуся вплоть до последнего времени. К тому же циклу исследований по кинетике принадлежит работа И. М. Франка по фотохимической реакции паров ртути с кислородом, а также серия исследований реакций водорода и окиси углерода с атомарным кислородом, получаемым фотодиссоциацией молекулярного кислорода при действии шумановской радиации (Б. В. Попов, М. М. Павлюченко, Г. Г. Неуймин).

Для обнаружения фотодиссоциации паров металлоорганических соединений $Hg(CH_3)_2$ и $Pb(C_2H_5)_4$, идущей без свечения, А. Н. Теренин, совместно с Н. А. Прилежаевой, применял метод Панета, в котором появление радикалов устанавливается по исчезновению зеркал некоторых металлов. Распад происходил по связи металл — углерод и по существу был аналогичен фотодиссоциации двуатомных молекул в континууме спектра поглощения.

Развивая работу в направлении значительно более сложных молекул, имеющих актуальное значение для современной фотохимии, А. Н. Теренин с учениками перешел в 30-х годах к новому циклу работ, а именно — к исследованию оптическими методами процессов возбуждения и распада сложных органических молекул в газообразном состоянии. Задача заключалась в выяснении передачи электронной энергии от одной части молекулы (хромофорной) к другой или между целыми молекулами, а также перераспределения электронной и колебательной энергии при столкновениях (1934—1936 гг.). Изучение фототермического распада (фотокрекинга) ароматических соединений (А. Т. Вартанян), дезактивации колебательно-возбужденных молекул при столкновениях с посторонними газовыми молекулами и в растворе, наблюдением «вынужденной» флуоресценции (Б. С. Непорент) и инфракрасного испускания в разряде (Г. Г. Неуймин) дали много новых сведений для понимания внутри- и межмолекулярного превращения колебательной энергии возбужденных многоатомных молекул. В этих исследованиях школы А. Н. Теренина было убедительно показано, что метод флуоресценции открывает новые пути для изучения фотокинетики сложных органических молекул в газообразном состоянии.

Следует особо подчеркнуть, что выяснение влияния газообразной среды на протекание самого процесса фотораспада явилось первым шагом на пути к пониманию фотохимических реакций в растворах. При развитии этого цикла работ А. Н. Терениным вместе с В. А. Хадеевым были впервые получены инфракрасные спектры органических молекул, растворенных в газах, находящихся под давлением в несколько тысяч атмосфер.

Параллельно, еще в 30-х годах, А. Н. Теренин поставил задачу всестороннего оптического изучения состояния и поведения газовых молекул, адсорбированных на поверхности, т. е. проблемы адсорбции газов и катализа. Им и его учениками (А. Т. Вартанян, Л. Н. Курбатов, П. Е. Вальнев, К. Я. Каспаров и другие) было установлено много фактов в области гетерогенной фотохимии. Были, в частности, обнаружены фотохимические реакции иода и двуокиси азота, адсорбированных на солях, и резкое влияние на область активных длин волн и природы адсорбента. Были исследованы флуоресценция и фосфоресценция слоев простейших ароматических соединений при низких температурах, положившие начало спектральному изучению их фотохимических реакций в этом состоянии. Этот цикл работ

ыл прерван войной. Далее, на примере аммиака было установлено, что заимодействие его адсорбированных молекул с твердым телом приводит : явному снижению кванта энергии, потребного для разрыва валентных вязей. Этими работами, проводившимися на кафедре оптики Ленинградкого государственного университета, А. Н. Теренин положил начало пектральным исследованиям по выяснению состояния молекул на поерхности твердых тел и природы воздействия катализаторов, с успехом родолжающимся и поныне.

В 1943 г. А. Н. Теренин уже смог подвести некоторый, далеко неполый, итог предыдущим работам своей школы и вместе с тем наметить путь е дальнейшего развития. В том же 1943 г. А. Н. Терениным впервые (до арубежных работ Льюиса) была дана правильная интерпретация явлению осфоресценции молекул сложных органических соединений и красителей, а также их фотохимических реакций, как обязанных переходу олекулы в состояние с двумя свободными валентными электронами (бирадикальное состояние). Данная А. Н. Терениным и Г. Льюисом интерпреация фосфоресценции органических соединений является теперь общеризнанной.

Представление о бирадикальном состоянии, наряду с последовательной лектронной трактовкой первичного фотохимического акта, было широко спользовано А. Н. Терениным в его монографии, посвященной фотохимии расителей и их родственных органических соединений. Монография Фотохимия красителей» (1947 г.) явилась значительным событием в ировой научной литературе, поскольку за границей нет эквивалентных рудов. Эта книга не только систематически излагала огромный рактический материал, накопленный за многие десятилетия и остававпийся до того отрывочным, не только объединила разнородные явления одну общую, цельную картину, но и вдохновила большое число исслеователей на дальнейшие научные изыскания в одной из столь трудных и ложных областей фотохимии, как фотовыцветание красителей и фотосинтез.

В связи с проблемой фотовыцветания красителей в послевоенное время был поставлен и выполнен большой цикл работ по использованию методов современной оптики и спектроскопии, включая и инфракрасные спектры, и тушение флуоресценции, для решения принципиальных вопросов заимодействия молекулярного кислорода с органическими соединениями А. В. Карякин). В этих работах главный упор был сделан на инициироание присоединения кислорода действием света на подлежащую окислеию молекулу органического соединения, поскольку поглощение кванта вета создает спектроскопически вполне определенное состояние активации сходной молекулы, в отличие от хаотического, неорганизованного термического способа подведения энергии.

Наряду с этим А. Н. Теренин ставит новые задачи. Вместе со студентом В. Л. Ермолаевым он находит новое явление сенсибилизованной фосфоресценции ароматических соединений, вызванное переносом энергии возбуждения между бирадикальными состояниями соседних молекул. Исследуется, вместе с А. В. Карякиным, межмолекулярный фотоперенос ротона и сенсибилизованная флуоресценция в смесях органических паров. Под его руководством исследуются инфракрасные спектры молекул, адсорбированных на микропористом теле—стекловидном силикагеле (Л. Н. Курбатов, Г. Г. Неуймин, Н. Г. Ярославский, А. Н. Сидоров, В. Н. Филимонов).

Исследования по фотохимии красителей, начатые под руководством А. Н. Теренина еще в 1939 г., привели, с одной стороны, к разработке вопроса фотопроводимости слоев органических красителей (А. Т. Вартанян) и окрашенных неорганических полупроводников (Е. К. Пуцейко); с другой — к исследованиям фотохимии хлорофилла и его аналогов в растворах и адсорбированном состоянии. Эти работы составляют новый, послевоенный этап в цепи работ школы А. Н. Теренина, имеющей своей целью созда-

ние новых, фотохимически чувствительных систем, осуществляющих эффективное использование малых квантов энергии.

Еще в 1943 г. в своей речи на общем собрании Академии наук СССР А. Н. Теренин ставит задачу исследования одной из актуальнейших проблем современной фотохимии — фотосинтеза. С этой целью по его инициативе была основана в Академии наук СССР лаборатория фотобиохимии с задачей спектрального исследования фотохимических реакций хлорофилла и его аналогов, где под руководством А. Н. Теренина в 1947 г. была открыта А. А. Красновским основная фотореакция хлорофилла и его аналогов — реакция обратимого фотовосстановления, являющаяся бесспорным достоянием отечественной фотохимии, признанным за границей.

Под руководством А. Н. Теренина А. А. Красновским с сотрудниками было изучено влияние природы среды на фотохимические свойства хлорофилла и родственных ему пигментов. Надлежащим выбором среды оказалось возможным осуществить в лабораторных условиях такие реакции, которые имеют черты, сходные с переносом водорода при фотосинтезе. Широкое применение спектральных и люминесцентных методов позволило следить за кинетикой хода реакции и обнаружить промежуточные продукты фотореакции. Сравнительное исследование хлорофилла и его аналогов — феофитина, протохлорофилла, бактериохлорофилла и других — дало возможность выяснить роль определенных структурных элементов молекулы хлорофилла. Эти исследования опровергли гипотезу зарубежных авторов об особом химическом значении «лабильного» атома водорода.

На основании изученных отдельных окислительно-восстановительных реакций между двумя нереагирующими участниками, в которых хлорофилл выступает в качестве посредника (сенсибилизатора), было показано, что хлорофилл принимает химическое участие в процессе, осуществляя перенос лабильного водорода от доноров на соответствующие субстраты за счет энергии сравнительно небольших квантов красного света, поглощаемого пигментом. Таким образом была экспериментально подтверждена мысль, высказанная К. А. Тимирязевым, о химическом участии хлорофилла в процессе фотосинтеза.

Как и все предыдущие работы А. Н. Теренина и его школы, исследования по фотосинтезу открыли новые явления, намечающие путь к решению воспроизведения фотосинтетической деятельности в модельных условиях.

В последние годы А. Н. Терениным разработано новое направление исследования реакций органических молекул, использующее отщепление и миграцию электронов, вызванных светом, — фотоэлектроника органических соединений. В этом направлении проделана большая работа по фотоэлектрическому выявлению взаимодействия молекул воды и ряда органических соединений с фотохимически активными полупроводниками. Для ряда окрашенных образцов им была, совместно с Е. К. Пуцейко, обнаружена сенсибилизация собственного фотоэффекта в неорганическом полупроводнике (окись цинка) при поглощении света красителем вне области поглощения полупроводника. Этот факт оказался очень важным для понимания механизма фотореакций, протекающих с участием красителей, в том числе реакций фотосенсибилизации с участием хлорофилла, его аналогов и родственных пигментов — фталоцианинов. Важные результаты были получены А. Н. Терениным с В. Б. Евстигнеевым при исследовании химического поведения хлорофилла, феофитина, фталоцианина и его магниевого комплекса на электроде.

Рассмотренными работами и направлениями далеко не исчерпывается круг научных вопросов, которыми занимался и продолжает заниматься А. Н. Теренин и возглавляемая им научная школа. Все они относятся к граничной области между физикой и химией. Характерной чертой работ А. Н. Теренина и его большой школы является физический подход к решению сложных химических и фотохимических задач. Благодаря неустан-

[н]ой и кипучей деятельности А. Н. Теренина, за 35 лет его научной работы [п]роложены многие новые пути развития фотохимии. Он известен также [к]ак прекрасный организатор, педагог и популяризатор науки. Под его [р]уководством многочисленные ученики работают в вышеуказанных на[п]равлениях и уже являются крупными специалистами.

Академику А. Н. Теренину, помимо оригинальных научных статей, [ч]исло которых достигает ста, принадлежат многочисленные выступления [н]а съездах, конференциях и чтениях (им. Д. И. Менделеева, им. акад. [А]. Н. Баха и им. акад. Д. С. Рождественского), а также ряд обзорных [с]татей.

За совокупность научных работ в области фотохимии А. Н. Теренину [в] 1946 г. была присуждена Сталинская премия первой степени по химии.

За выдающиеся заслуги в области люминесценции акад. А. Н. Теренину Академией наук СССР была присуждена в 1954 г. золотая медаль [и]м. С. И. Вавилова по физике.

Советское правительство высоко оценило работы акад. А. Н. Теренина, наградив его тремя орденами Ленина, орденом Трудового Красного [З]намени, орденом Красной Звезды и медалями.

В лице академика А. Н. Теренина мы имеем ученого, своим трудом [и] талантом обеспечившего ведущую роль советской фотохимии в ряде [р]азделов мировой науки.

А. Т. Вартанян

ЗАПАСАНИЕ ЭНЕРГИИ СВЕТА ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ

А. А. Красновский

В статье кратко изложены результаты работ, посвященных исследованию механизма участия хлорофилла и его аналогов в фотохимических реакциях, сопровождающихся «запасанием» энергии света. Эти работы проводились с 1946 г. в руководимой акад. А. Н. Терениным лаборатории фотобиохимии Института биохимии им. А. Н. Баха Академии наук СССР.

Исследование этого вопроса тесно связано с выяснением условий, предотвращающих самопроизвольные обратные реакции активных фотопродуктов, образованных в результате поглощения кванта света; среди таких условий особую роль играет исследование сопряжения фотореакций пигментов с биокаталитическими процессами, при которых активные фотопродукты разделяются и перерабатываются в системе темновых, ферментативных реакций.

В работах лаборатории проведены сравнительные исследования пигментов фотосинтезирующих организмов, выделенных хроматографическими методами (хлорофилл *a* и *b*, бактериохлорофилл, протохлорофилл, фикоэритрин, порфирины, цитохром и др.), их производных (феофитины, гематопорфирин и др.) и синтетических аналогов этих пигментов — фталоцианинов.

ЗАПАСАНИЕ ЭНЕРГИИ НА УРОВНЕ ДОЛГОЖИВУЩЕГО ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Процесс начинается актом поглощения кванта света ($A \rightarrow A^*$) молекулой хлорофилла (рис. 1). Нормальное возбужденное состояние молекулы имеет длительность жизни 10^{-7}—10^{-8} сек.; потеря энергии возбуждения происходит путем внутри- и межмолекулярных процессов. Среди этих процессов вероятны флуоресценция ($A^* \rightarrow A$), квантовый выход которой для хлорофилла в растворе достигает 0,2, и переход молекулы, с потерей небольшого количества энергии, в длительноживущее метастабильное возбужденное состояние ($A^* \rightarrow A_т$). Возможность перехода молекул органических соединений в результате поглощения света в метастабильное состояние была обоснована первоначально обширным экспериментальным материалом из области фосфоресценции этих соединений (литературу по этому вопросу см. в [1]).

А. Н. Теренин в 1943 г. [2], а затем Льюис и Каша [3] выдвинули ныне общепринятое представление о том, что образование метастабильных возбужденных состояний органических молекул определяется обращением спина электрона; это состояние является, согласно спектроскопической терминологии, триплетным или, с точки зрения химика, бирадикальным, «двувалентным».

Бирадикальная природа метастабильного сотояния была подтверждена путем магнитных измерений [4].

Наличие двух неспаренных электронов в длительноживущих возбужденных молекулах определяет, как это подчеркнул в своих работах А. Н. Теренин [1, 2], высокую химическую реакционноспособность этих молекул. Таким образом превращение энергии кванта света в потенциальную

химическую энергию может произойти на первом этапе уже в самой молекуле хлорофилла; дальнейшая цепь превращений поведет к получению все более устойчивых, более долгоживущих промежуточных соединений. А. Н. Теренин указал на то, что бирадикальные возбужденные состояния могут играть роль в процессе фотосинтеза и при других фотобиологических процессах [5]. В работах А. Н. Теренина и В. А. Ермолаева [6] получены данные, указывающие на значение бирадикальных состояний при передаче (миграции) энергии между молекулами [7], которая может происходить на уровне бирадикального состояния. Имеющиеся ныне данные указывают на то, что хлорофилл, его аналоги и производные, так же как молекулы других органических соединений, в результате поглощения кванта света могут переходить в долгоживущие возбужденные состояния. Перечислим эти экспериментальные результаты.

1. Индикатором перехода молекулы после поглощения кванта света в длительноживущее состояние является послесвечение — фосфоресценция, обязанная маловероятному переходу $A_т \to A$. Малая вероятность перехода с испусканием кванта света из этого состояния в нижнее — сингулетное (основное) состояние для всех циклических органических молекул, начиная с бензола, есть следствие квантового запрета комбинации сингулет — триплет, т. е. запрет перехода $A_т \to A$. Недавно Каша [8] обнаружил у хлорофилла и его аналогов фосфоресценцию с максимумом около 860 mμ.

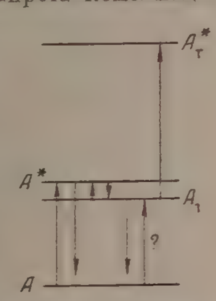


Рис. 1. Схема возбужденных уровней молекулы пигмента

2. Молекула, перешедшая в триплетное состояние, обладает новым спектром поглощения, обязанным переходам $A_т \to A^*_т$ (рис. 1): Ливингстон [9], применяя мощные световые импульсы, получил такой спектр поглощения триплетного состояния хлорофилла, обладающего в растворе длительностью жизни 10^{-3}—10^{-4} сек.

3. Работы нашей лаборатории [10] показали отсутствие параллелизма между эффективностью тушения флуоресценции хлорофилла молекулами-восстановителями и фотореакцией с ними, что указывает на участие в реакции иных, чем возбужденные состояния, длительноживущих состояний молекулы. Подобный факт был установлен ранее в лаборатории Э. В. Шпольского для реакций окисления, сенсибилизированных эозином [11].

4. В поисках прямого перехода $A \to A_т$ мы обнаружили в концентрированных растворах хлорофилла и фталоцианинов слабые полосы поглощения в области 740—900 mμ. Так, в пиридиновых растворах фталоцианина меди, кроме обычных максимумов, в красной области спектра [12] наблюдается слабый максимум около 870 mμ, у фталоцианина магния — при 815 и 870 mμ.

Отчетливый максимум фотоэлектрической чувствительности и поглощения в близкой инфракрасной области спектра обнаружили в конденсированной пленке фталоцианина магния Е. К. Пулейко и А. Н. Теренин [13] в определенных условиях.

Возможно, что эти полосы соответствуют прямому оптическому переходу в бирадикальное состояние; однако эти данные являются предварительными, и природа этого явления требует дальнейшего исследования. На очереди применение метода парамагнитного резонанса для исследования этой проблемы.

Следует указать также и на то, что образование метастабильных состояний является предпосылкой «суммирования» энергии двух квантов в молекуле пигмента; возможность подобных процессов при фотосинтезе пока нельзя считать ясной, хотя «второй» квант может действовать не только на метастабильную молекулу — бирадикал, но и на фотохимически измененную молекулу, например на ее фотовосстановленную форму.

Изображенная на рис. 1 схема соответствует представлению, что акт поглощения света и первичный акт фотохимического процесса разделены во времени; спектры поглощения хлорофилла и его аналогов нельзя интерпретировать как «спектры электронного переноса», наблюдающиеся в растворах сольватированных неорганических ионов [14]. Электронный перенос может произойти, вероятно, при взаимодействии пигмента в бирадикальном состоянии с координированными молекулами-партнерами.

Однако, в случае железо-порфириновых комплексов, образующих прочные координационные соединения с молекулами-донорами электронов, нельзя исключить возможность того, что некоторые полосы поглощения связаны с электронным переносом [15]. Вопрос о спектрах электронного переноса детально разобран в недавнем обзоре А. Н. Теренина [16].

ЗАПАСАНИЕ ЭНЕРГИИ В ПРОДУКТАХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРОФИЛЛА

При взаимодействии возбужденной (вероятно, метастабильной) молекулы хлорофилла с молекулами окружения возможен элементарный окислительно-восстановительный процесс, при котором молекула хлорофилла может воспринять или отдать электрон в результате светового акта; в последующем темновом акте произойдет обратная реакция активных продуктов, образованных в результате фотопроцесса. Главным затруднением при обнаружении этих процессов являются их быстрая обратимость и малая длительность жизни образованных активных продуктов. Нам удалось найти условия, при которых происходит стабилизация продуктов реакции и, благодаря этому, обнаружить в 1948 г. [17] способность хлорофилла и его аналогов к реакции обратимого фотовосстановления. Исследования показали, что реакция фотовосстановления является характерной для всего класса порфиринов, азапорфинов и их производных. Существенным является то, что реакция сопровождается «запасанием» энергии, чем определяется интерес ее исследования в связи с участием хлорофилла в фотосинтезе. Поиски обратимого фотовосстановления были предприняты нами, исходя из работ К. А. Тимирязева, открывшего способность хлорофилла к обратимому темновому восстановлению его металлическим цинком [18]. Мы также обнаружили способность хлорофилла к обратному фотохимическому взаимодействию с кислородом [19, 22], однако не ясно, происходит ли при этой реакции «запасание» энергии. Остановимся на первой обратимой реакции.

Обратимое фотовосстановление хлорофилла и его аналогов

При освещении освобожденных от кислорода растворов пигментов в присутствии молекул-доноров электрона (восстановителей) наблюдается быстрое фотохимическое превращение, сопровождающееся изменением цвета раствора; наиболее явно реакция идет в среде органических оснований (пиридин). При выключении света реакция идет обратно с регенерацией исходного пигмента; иногда, в случае быстрого течения обратной реакции, «скрытый» фотопроцесс удается обнаружить, применяя разнообразные приемы, описанные ниже.

С п е к т р о ф о т о м е т р и ч е с к и е и з м е р е н и я. Хлорофилл и его аналоги обладают характерной структурой спектра поглощения; за превращениями пигмента легко наблюдать путем спектрофотометрических измерений. Опыты обычно проводились в вакуумных трубках, измерения — на фотоэлектрическом спектрофотометре.

Кратковременное (до 1 мин.) освещение красным светом пиридиновых растворов хлорофилла, его аналогов и производных в присутствии аскорбиновой кислоты или других доноров водорода приводит к быстрой фотореакции с образованием фотопродуктов, обычно обладающих главным

аксимумом поглощения в более короткой области спектра, чем исходная олекула пигмента (рис. 2). Так, например, из зеленого хлорофилла феофитина (максимум поглощения в пиридине при 669 mμ) образуется красый продукт восстановления с максимумом поглощения при 520 mμ [17,20], з протохлорофилла (625 mμ) — с максиумом при 470 mμ [21], из бактериофеоитина (755 mμ) — с максимумом при 40 mμ [22], из фталоцианина магния 673 mμ) — с максимумом (560 mμ) [27]. При выключении света, в темноте, реакция дет обратно с возвращением исходного пектра поглощения, более быстро — в рисутствии окислителей (кислород, хинон т. д.).

Фотореакция обычно сопровождается бразованием некоторого количества проуктов необратимого восстановления, в собенности при длительном освещении и ри избытке восстановителя.

А. Холт, воспроизводя наши опыты [23], оказал, что цикл фотовосстановление — братная реакция, можно повторить ногократно.

В наших опытах с Г. П. Брин [24] было становлено, что скорость фотовосстаовления и обратной темновой реакции меньшается в случае применения в каестве восстановителя дейтероаскорбиноой кислоты (по сравнению с недейтерированным соединением). Это говорит о наичии темновой стадии переноса протона ри этой реакции.

В отличие от пигментов, имеющих труктуру хлорина и бактериохлорина, аши работы с К. К. Войновской показаи, что при фотовосстановлении более росто построенных порфиринов (наприер, гематопорфирина, порфирина из фотоинтезирующих бактерий) наблюдается бразование фотопродуктов, обладающих аксимумом поглощения в более длинноолновой области спектра по сравнению с сходным соединением [25]; положение тих новых максимумов поглощения свиетельствует о фотовосстановлении «полузолированных» двойных связей порфиина до хлорина и бактериохлорина; как звестно [14], структура хлорина характеризуется интенсивным максимумом в обасти 680—650 mμ, тогда как бактериохлоины обладают интенсивным максимумом близкой инфракрасной области спектра 740—780 mμ). Полученные фотопродукты акже неустойчивы и обратимо реагируют темноте с кислородом воздуха с регенерацией исходного порфирина (рис. 2).

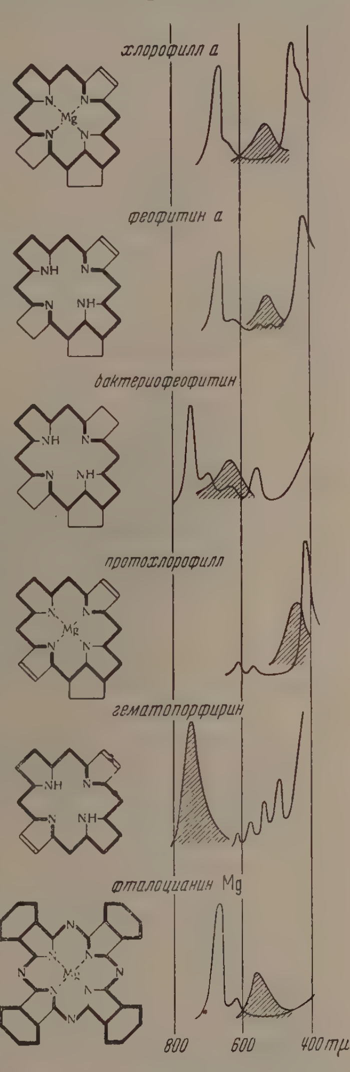


Рис. 2. Схематическое изображение структуры и спектра поглощения пигментов до и после реакции фотовосстановления в пиридине. Сплошные кривые показывают вид спектра поглощения пигмента до реакции и после обратной реакции в темноте; заштрихованы спектры фотовосстановленных форм пигментов после освещения (по данным лаборатории фотобиохимии)

Некоторую размытость главного максимума поглощения образуемых фотопродуктов следует объяснить тем, что при реакции образуется смесь

изомерных продуктов с близкими спектрами поглощения, у которых гидрированы связи в разных положениях.

В работах В. Б. Евстигнеева и В. А. Гавриловой [26], продолживших в нашей лаборатории эти исследования, изучалось фотохимическое восстановление пигментов в пиридиновых и спиртовых растворах при температуре до —70°; в качестве доноров водорода применялись аскорбиновая кислота и фенилгидразин. В серии опытов было показано принципиально одинаковое поведение феофитинов, хлорофиллов и фталоцианинов; различия наблюдались в скорости обратных и вторичных реакций; для изучения механизма процесса оказался особенно удобным феофитин, дающий более устойчивые (медленнее реагирущие) продукты фотовосстановления. При освещении растворов феофитина наблюдается падение главного красного максимума и образование первичного продукта восстановления, обладающего поглощением в области 450—510 mμ. Этот продукт устойчив при низкой температуре и при повышении температуры постепенно переходит во вторичную «красную» восстановленную форму, описанную выше (наблюдаемую при комнатной температуре), и частично реагирует обратно с регенерацией феофитина.

В случае хлорофилла *a* и *b*, в пиридине при температуре —70° не удается измерить полного спектра первичных фотопродуктов; однако падение красного максимума сопровождается и в этом случае ростом поглощения в области 450—510 mμ. При этом не наблюдается образования красной формы, вероятно, из-за медленности вторичных темновых процессов при —70°. Фталоцианин магния в пиридине при —70° при освещении образует фотопродукт с максимумом поглощения при 560 mμ; нагревание или пуск кислорода приводит к быстрой обратной реакции. Эта форма, как показали дальнейшие исследования, является «вторичной» восстановленной формой [27].

Изменение флуоресценции при реакции фотовосстановления. При освещении в результате фотореакции быстро уменьшается количество хлорофилла в растворе; соответственно красная флуоресценция раствора при освещении быстро падает; в темноте при обратной реакции наблюдается возрастание красной флуоресценции раствора. Фотовосстановленная форма хлорофилла обладает оранжевой флуоресценцией. Так, хлорофилл в пиридиновом растворе при красном максимуме поглощения 669 mμ обладает максимумом флуоресценции около 678 mμ; восстановленная форма хлорофилла, а при максимуме поглощения около 520 mμ имеет полосу флуоресценции при 600—630 mμ. В. Б. Евстигнеев наблюдал, что при замораживании фотовосстановленного раствора жидким азотом флуоресценция продуктов восстановления становится яркой желто-зеленой. Наблюдаются кроме оранжевой яркая зеленая полоса 525—540 mμ и более слабая 550—570 mμ. Ряд контрольных опытов показал, что эти полосы наблюдаются лишь при наличии фотовосстановленной формы хлорофилла с максимумом при 518 mμ. Таким образом за течением реакции можно наблюдать, измеряя флуоресценцию.

Изменение окислительно-восстановительного потенциала в результате фотореакции. Для того чтобы оценить увеличение восстановительного потенциала системы после фотореакции, в нашей работе с Г. П. Брин [28] был применен метод редокс-индикаторов. В вакуумной трубке, имеющей боковой отвод, проводили реакцию хлорофилла с аскорбиновой кислотой; к продуктам фотовосстановления приливали в темноте из бокового отвода трубки раствор редокс-индикатора и наблюдали за течением обратной реакции путем спектрофотометрических измерений взаимосвязанных величин — максимумов поглощения хлорофилла, соединения, воспринимающего электрон (водород) и продукта восстановления этого соединения. В большинстве опытов измеряли кинетику повышения красного максимума поглощения хлорофилла (рис. 3).

Если до освещения в темноте система хлорофилл—аскорбиновая кислота ыла способна восстановить соединения с величиной E_0' (при pH 7) до ,05 V (метиленовый голубой), то после освещения наблюдалось восстановление соединений с E_0 до —0,35 V (сафранин, дифосфопиридин—нуклеотиды). Эти результаты были подтверждены прямыми электрометрически-и измерениями. В наших работах с Г. П. Брин [28] было обнаружено резкое зменение потенциала инертного электрода при освещении системы хлорофилл — аскорбиновая кислота. В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова [29] произвели детальные измерения потенциала инертного платинового электрода, находящегося в среде, где шла фотореакция (в отсутствие кислорода). Измерения проводились от +30° до —70° С. Хлорофилл, его аналоги и производные при освещении красным светом приводили к быстрому изменению потенциала в отрицательную сторону; максимальная величина фотопотенциала достигала —0,35 V (рис. 4). В особых опытах было показано, что это явление не связано с освещением электрода, а является результатом реакций, происходящих в толще раствора. При понижении емпературы до —70° наблюдалось повышение фотопотенциала из-за амедления обратных и вторичных реакций электродноактивных родуктов. Было изучено влияние концентрации пигмента и донора водорода, природы среды, интенсивности освещения и температуры. ак показали В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова, фотопотенциал определяется образованием именно первичной, фотовосстановленной формы, которой речь была выше, о чем свидетельствует также полный параллелизм между образованием первичной формы, определяемой другими етодами (спектральными и кондуктометрическими), и появлением фотопотенциала. В присутствии кислорода, быстро реагирующего с первичной формой, появления отрицательного фотопотенциала не наблюдалось.

Рис. 3

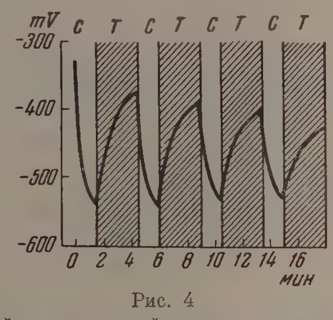


Рис. 4

ис. 3. Реакция фотовосстановленной формы хлорофилла с молекулами-акцепорами водорода (электрона) [28]. К раствору в вакуумной трубке после световой еакции (*c*) прилиты растворы: *1* — хинона (10^{-2} *моль/л*); *2* — тионина $5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*); — сафранина *T* ($5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*); *4* — рибофлавина ($5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*); *6* — дифосфопиидин-нуклеотида (10^{-3} *моль/л*); *5* — введен воздух; *7* — контроль, введение растворителя

ис. 4. Изменение потенциала платинового электрода в пиридиновом растворе хлоофилла (10^{-4} *моль/л*) с аскорбиновой кислотой (10^{-2} *моль/л*) при чередующихся периодах освещения красным светом (*c*) и темноты (*T*) [29]

Измерения фотопроводимости. В дальнейших опытах . Б. Евстигнеева и В. А. Гавриловой [30] была измерена электропроводость пиридиновых и спиртовых растворов хлорофилла и его аналогов, одержащих доноры водорода. При освещении в отсутствие воздуха в тех лучаях, когда путем спектральных и потенциометрических методов ыло констатировано образование первичной восстановленной формы,

наблюдалось увеличение электропроводности при освещении, что свидетельствует об образовании фотопродуктов, имеющих ионную природу в соответствии со схемой восстановления, приведенной в нашей первой работе [17].

Эти опыты подтверждают выводы об относительной реакционной способности первичных и вторичных восстановленных форм различных пигментов. Так, например, при — 40° С при освещении быстро увеличивается фотопроводимость раствора хлорофилла с фенилгидразином; в темноте быстро возвращается исходная величина проводимости из-за быстрой обратной реакции первичного фотопродукта (рис. 5). В случае феофитина, где первичная форма более устойчива, после выключения света сохраняется электропроводность.

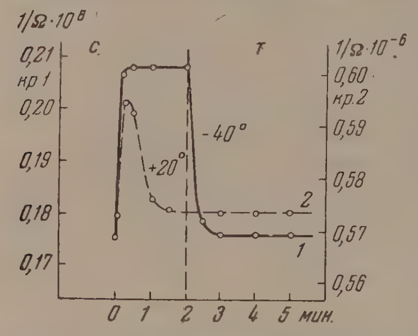


Рис. 5. Фотопроводимость хлорофилла $a+b$ ($0{,}5\cdot10^{-4}$ *моль/л*) в пиридиновом растворе, содержащем фенилгидразин (0,05 моль) [30]

Образование свободных радикалов. В результате первичного фотоакта реакции — восприятия электрона фотоактивированной формой пигмента — следовало ожидать образования пары ионрадикалов [17]. Для установления образования свободных радикалов в реакционной среде ныне широко используются либо парамагнитные свойства свободных радикалов, либо их способность инициировать реакции полимеризации.

В нашей лаборатории метод сенсибилизированной полимеризации мономера под действием красного света, поглощенного хлорофиллом и другими пигментами, нашел применение для исследования фотореакций пигментов с различными донорами водорода; этот метод, наряду с потенциометрией, является наиболее чувствительным способом наблюдения за образованием короткоживущих продуктов фотореакции, вследствие развития цепного процесса в результате единичного фотоакта. «Коэффициент усиления» определяется длиной цепи, которая, вероятно, лежит в пределах 10^7—10^8 молекул мономера на пару радикалов. Исследуя этим методом фотореакции хлорофилла, протохлорофилла и бактериохлорофилла, в присутствии различных доноров водорода, в гомогенной и гетерогенной среде (при эмульсионной полимеризации) в нашей работе с А. В. Умрихиной [31] установлено явление сенсибилизированной полимеризации под действием красного света, поглощаемого хлорофиллом и протохлорофиллом и близкого инфракрасного излучения, поглощаемого бактериохлорофиллом. Реакцию тормозили соединения, быстро реагирующие с фотовосстановленной формой хлорофилла (сафранин и рибофлавин). Сравнительное исследование пигментов фотосинтезирующих организмов показало, что фикоэритрин, обладающий интенсивной флуоресценцией, не приводит к образованию радикалов, в соответствии с его неспособностью к реакции фотовосстановления и отсутствием фотосенсибилизирующего действия, что было обнаружено в нашей лаборатории [32]. Эти факты подтверждают образование свободных радикалов при фотореакции хлорофилла с рядом доноров водорода.

Восстановители — доноры водорода (электрона). Описанным выше путем спектрофотометрических измерений были исследованы фотореакции пигментов с аскорбиновой и диоксималеиновой кислотой*, цистеином, сероводородом, фенилгидразином.

Применяя метод фотосенсибилизированной полимеризации метакрилата, нам удалось наблюдать слабые эффекты без добавочно вводимых

* Вслед за нашими работами Сили и Кальвин [33] применили диэнольные соединения для фотовосстановления порфиринов.

доноров, а лишь в присутствии растворителя — пиридина; усиление наблюдалось при введении глютаминовой, яблочной кислот и других органических соединений, а также солей двухвалентного железа. Применяя потенциометрический метод, В. Б. Евстигнееву и В. А. Гавриловой удалось констатировать появление отрицательного фотопотенциала инертного электрода в среде, содержащей лишь растворитель (спирт или пиридин), играющий роль донора водорода (электрона); усиление эффекта наблюдалось в присутствии целого ряда соединений, с которыми не удается наблюдать реакции путем спектрофотометрических измерений, в том числе с гидрохиноном. Таким образом при реакции фотовосстановления может быть использован широкий круг доноров водорода (электрона).

Рассматривая восстановители с точки зрения величины их окислительно-восстановительного потенциала, мы приходим к заключению, что наиболее глубоко идет реакция с соединениями, обладающими E_0', при pH=7, $+0{,}05$ V, хотя констатирована возможность использования соединений с E_0' до $+0{,}3$ V. До сих пор остается неясной возможность использования воды как донора электрона, хотя путем измерения активации флуоресценции В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова и А. А. Красновский [34] показали координационное связывание молекул воды и других полярных молекул по центральному атому магния пигмента.

В работе В. Б. Евстигнеева и А. Н. Теренина [35] фотогальваническими измерениями было показано протекание окислительно-восстановительных фотопроцессов на границе: твердая пленка пигмента/раствор электролита.

Было установлено, что знак фотопотенциала электрода, несущего пленку, является критерием направления переноса электрона между молекулами пигмента пленки и молекулами раствора. Судя по измерению фотопотенциала в щелочных средах, можно предположить, что анионы гидроксила в щелочных растворах способны к фотовосстановительной реакции с пленками пигментов.

Ф о т о в о с с т а н о в л е н и е м о л е к у л а м и р а с т в о р и т е л я. Описанные выше потенциометрические измерения и сенсибилизированная полимеризация в среде растворителей — спирта, пиридина указывают на то, что поглотившая квант света молекула хлорофилла может воспринимать электрон (водород) от молекул растворителя; быстрая обратимость этой реакции не дает возможности ее наблюдать после светового импульса.

Эти наблюдения подсказывают возможное объяснение опытов Порре и Рабиновича [36] и Ливингстона с сотрудниками [37], наблюдавших малые обратимые изменения коэффициента поглощения растворов хлорофилла во время интенсивного освещения. В опытах этих авторов обратимые эффекты наблюдались в метаноле и других растворителях в отсутствие кислорода, который, согласно нашим опытам, быстро реагирует с восстановленной формой хлорофилла.

В работах Ливингстона и Райана [38] наблюдалось образование фотопродуктов с максимумом поглощения у 525 mμ, принадлежащим согласно нашим данным восстановленной форме хлорофилла: вероятно, в среде спирта более «кислого», чем пиридин, длительность жизни «водородной» восстановленной формы гораздо меньше, чем в пиридиновых растворах. Судя по этой работе, фотовосстановленные соединения образуются вслед за бирадикальной формой хлорофилла.

В л и я н и е п р и р о д ы с р е д ы н а ф о т о в о с с т а н о в л е н и е. Реакцию фотовосстановления нам удалось обнаружить в среде пиридина и в присутствии других органических оснований, где фотопродукты более устойчивы; реакция идет также и в других средах, но различны ее глубина и скорость обратного процесса. Влияние основности среды на устойчивость фотопродуктов может быть связано с условиями кислотно-основного равновесия. Еще в работах Михаэлиса [39] было показано,

что устойчивость семихинонов в сильной степени зависит от pH среды, определяющей равновесие между семихинонами в форме ион-радикала и в неионной «водородной» форме. В связи с этим следует указать на то, что, изучая химическое восстановление хлорофилла и его аналогов цинком (по Тимирязеву), В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова [40] установили, что для образования устойчивых восстановленных форм пигментов, идентичных фотовосстановленным формам, требуется определенное количество кислоты, вводимое в пиридин. Так, например, для получения «красной» восстановленной формы хлорофилла, аналогичной продукту фотореакции хлорофилла, требуется ввести 0,03 *мл* уксусной кислоты на 5 *мл* пиридина, тогда как в случае более «основного» пигмента — фталоцианина магния для образования «красной» формы требуется уксусной кислоты в тридцать раз меньше.

В нашей лаборатории [20] была обнаружена в спектре хлорофилла, в пиридине новая полоса при 640 mμ. Появление этой полосы может быть связано с сольватацией молекулы хлорофилла пиридином; подобной полосы нет в спиртовом растворе хлорофилла, но она появляется в этом растворе при —180° [41], что может быть связано с упрочением при этой температуре водородной связи хлорофилла с растворителем. В сильных основаниях (пиперидин) происходит необратимое химическое изменение хлорофилла с разрывом циклопентанонового кольца [42, 43]; тогда как фталоцианин магния, не обладающий лабильными атомами водорода, имеет в пиперидине и спирте подобные спектры поглощения [42]. Спектральные эффекты сольватации хлорофилла основаниями не могут быть объяснены лишь координационным связыванием молекул основания по центральному атому магния молекулы хлорофилла [34], так как такое связывание не ведет к значительным изменениям спектра поглощения пигмента. Магний в хлорофилле является слабым комплексообразователем. Так, например, связь пигмента с молекулой воды в толуоловом растворе нарушается уже при отгонке части растворителя в вакууме [34]. Как показали А. Н. Сидоров и А. Н. Теренин [44], в инфракрасном спектре аналога хлорофилла — фталоцианина Mg при присоединении молекулы воды наступают отчетливые изменения связей во всем скелете пигмента. Сольватация, безусловно, связана с взаимодействием растворителя не только с центральным атомом магния, но и с различными группами молекулы хлорофилла. На ее спектральные проявления наиболее отчетливо влияют оттягивание протона потенциально-кислых групп в основных средах или присоединение протона к основным группам в кислых средах [12].

Структура пигментов и их способность к реакции фотовосстановления. Реакцию удалось наблюдать у всех испытанных порфиринов, обладающих центральными атомами магния, цинка или водорода; в том числе у хлорофилла *a* и *b*, феофитина *a* и *b*, Zn-феофитина, бактериохлорофилла и бактериофеофитина, протохлорофилла, протофеофитина, гематопорфирина, феофорбида, фталоцианина магния, цинка и без металла, бактериальных порфиринов.

Сравнивая структуру указанных соединений, мы приходим к следующим выводам.

На способность к фотовосстановлению не влияет степень восстановления «полуизолированных» двойных связей в молекуле пигмента. К реакции способны соединения, в основе которых лежат структуры порфина, хлорина и бактериохлорина.

Наличие «лабильного атома» водорода в молекуле не оказывает заметного действия на реакцию фотовосстановления, которая идет как с фталоцианином магния (молекула которого не обладает такими лабильными атомами водорода), так и с хлорофиллом. Вероятно, однако, что наличие лабильных атомов водорода в молекуле пигмента играет значительную роль в проявлении кислотно-основных свойств пигментов, определяя оптимальные условия среды, в которых идет реакция.

Наличие циклопентанонового кольца, повидимому, стимулирует присоединение электрона по главной системе сопряженных по кругу двойных связей, тогда как нарушение этого кольца ведет к восстановлению «полуизолированных» двойных связей. Это явление было обнаружено нами при исследовании протохлорофилла и его производных.

В л и я н и е п р и р о д ы ц е н т р а л ь н о г о а т о м а м е т а л л а. Реакцию удается наблюдать у соединений, не содержащих атома металла (феофитины, гематопорфирин и др.), а также у пигментов, обладающих атомами магния и цинка. Обычно наличие атома магния способствует большей реактивности фотовосстановленной формы, которая, например, у феофитина более устойчива, чем у хлорофилла.

В работах Б. Я. Даина с сотрудниками описано фотовосстановление Fe-комплексов феофитина и феофорбида [15]; в этих случаях, в отличие от магниевых и «водородных» соединений, реакция связана с обратимым окислением — восстановлением центрального атома железа молекулы пигмента. В нашей работе с К. К. Войновской удалось наблюдать фотовосстановление цитохрома *c* [45]; однако фотореакции железных комплексов идут гораздо медленнее и менее глубоко, чем реакции Mg-комплексов и порфиринов без центрального атома металла. Фотореакцию нам не удалось наблюдать у медных комплексов.

О м е х а н и з м е р е а к ц и и ф о т о в о с с т а н о в л е н и я. В системе сопряженных по кругу двойных связей молекулы пигмента делокализованы π-электроны, и обращение спина электрона, ведущее к образованию метастабильного состояния, вряд ли приводит к локализации бирадикала в определенном месте этой системы связей. Воспринятый молекулой пигмента при элементарном акте фотовосстановления электрон также, вероятно, делокализован в системе сопряженных связей, однако последующее восприятие протона должно вести к фиксации места восстановления внутри молекулы. Это место у хлорофилла и его аналогов еще не установлено, тогда как у гематопорфирина конечное фотовосстановление происходит по месту «полуизолированных» двойных связей, о чем свидетельствуют спектральные данные.

Конечно, протон не существует в свободном состоянии в этих растворах, будучи сольватирован молекулами-основаниями; донор водорода (электрона) — аскорбиновая кислота вероятно связана водородной связью с пиридином.

Образованный в фотоакте ион-радикал

$$\cdot X \cdot + AH \cdots N\!< \;\rightarrow\; \cdot X^- + \cdot AH^+ \cdots N\!<$$

может воспринять протон лишь при соблюдении определенной величины сродства к протону основания и ион-радикала. Мы высказываем предположение, что устойчивость «красных» восстановленных форм определяется образованием сочлененных водородной связью соединений

$$\cdot X^- \cdots H^+ \cdots N\!<,$$

когда протон находится «между» молекулами пигмента и среды-основания. Стабильность восстановленных форм пигментов различна в средах разной основности. В сильных основаниях доминирует образование ион-радикала, тогда как в более кислых средах образование «водородной» формы семихинона.

ЗАПАСАНИЕ ЭНЕРГИИ СВЕТА ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ХЛОРОФИЛЛОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ РЕАКЦИЯХ [46,47]

Мы обнаружили [48], что за счет энергии квантов красного света, поглощаемых хлорофиллом и его аналогами, удается осуществить восстановление рибофлавина ($E_0' = -0{,}22$ V) и сафранина T ($E_0' = -0{,}3$ V)

аскорбиновой кислотой ($E'_0 = +0{,}05$ V). Эти реакции идут в отсутствие воздуха в спиртовых или пиридиновых растворах. В нашей работе с Г. П. Брин [49] было осуществлено сенсибилизированное хлорофиллом восстановление дифосфопиридин-нуклеотида ($E'_0 = -0{,}32$V); в работе с К. К. Войновской [50] подобные реакции были осуществлены с феофитинами и бактериохлорофиллом, обладающим главным максимумом поглощения в близкой инфракрасной области спектра (рис. 6). Реакции с бактериохлорофиллом являются близкой моделью фотостадии бактериального фотосинтеза: здесь работают доноры водорода, которые используют бактерии (H_2S), и степень «запасания» энергии мало отличается от бактериального фотосинтеза, при котором нет выделения кислорода воды.

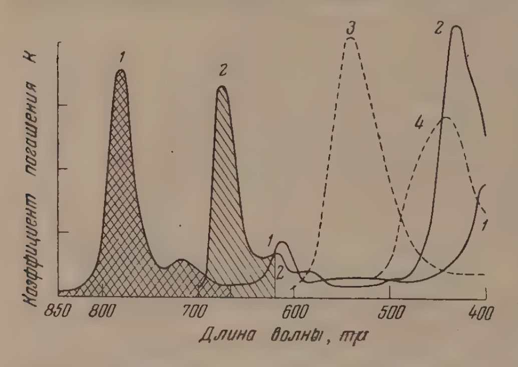


Рис. 6. Спектры поглощения пигментов-сенсибилизаторов: *1* — бактериохлорофилла; *2* — хлорофилла *a* и акцепторов водорода; *3* — сафранина Т; *4* — рибофлавина. Заштрихована спектральная область возбуждения сенсибилизаторов

Реакции эти обратимы в темноте; однако в ряде случаев обратная реакция идет достаточно медленно для того, чтобы дать возможности спектрофотометрических измерений в течение нескольких минут после светового периода. В случае интенсивного освещения (в наших опытах до 10^6 *эрг/см/сек*) скорость светового процесса намного превосходит скорость обратной реакции.

Сравнительная медленность обратных реакций в исследованных нами процессах следует объяснить быстроидущей дисмутацией первично образуемых семихинонов до валентно-насыщенных лейкосоединений, повидимому, в условиях опыта скорость дисмутации значительно превышает скорость обратных реакций фотопродуктов.

Благоприятные условия кинетики этих реакций создают возможность «запасания» энергии в сравнительно устойчивых конечных продуктах реакции. Кинетические закономерности отдельных стадий реакции нуждаются в дальнейшем изучении.

Работы лаборатории показали, что в этих реакциях молекула пигмента претерпевает обратимое фотовосстановление, играя роль фотокатализатора, переносящего водород (электрон) от донора к акцептору водорода.

Резюмируем доказательства того, что исследованные реакции идут через стадию обратимого восстановления пигмента-сенсибилизатора.

Наиболее отчетливое сенсибилизированное восстановление акцепторов наблюдается с теми донорами водорода, которые способны к наиболее глубокому фотовосстановлению хлорофилла (аскорбиновая и диоксималеиновая кислоты, цистеин, фенилгидразин).

Освещение системы хлорофилл-восстановитель ведет к падению максимума поглощения хлорофилла (из-за фотовосстановления), тогда как в тройной системе восстановитель-хлорофилл — окислитель не наблюдается явного падения максимума поглощения хлорофилла, что свидетельствует о взаимодействии окислителя с промежуточно образуемой восстановленной формой хлорофилла.

Наконец, возможно провести раздельно стадию фотовосстановления и темновую стадию взаимодействия окислителя с фотовосстановленной формой хлорофилла. Наши опыты с Г. П. Брин показали, что все изучен

ные акцепторы водорода реагируют в темноте с «красной» восстановленной формой хлорофилла [28].

В опытах В. Б. Евстигнеева и В. А. Гавриловой эти реакции проведены при низких температурах, когда тормозится образование «красной» формы; при этом удалось констатировать реакцию акцептора с первичной восстановленной формой, более активной, чем вторичная, «красная» форма [51]. Таким образом следует считать определенно установленным, что реакция идет через стадию фотовосстановления пигмента сенсибилизатора.

Трудно сомневаться в том, что этот механизм является универсальным для сенсибилизированных хлорофиллом реакций переноса водорода в растворах, не сопровождающихся запасанием энергии. Такова, например, реакция сенсибилизированного хлорофиллом восстановления метилового красного фенилгидразином, изученная в работе Гош и Сен-Гупта [52] и Ливингстона с сотрудниками [53], а также реакции сенсибилизированного хлорофиллом восстановления кислорода многими органическими соединениями.

На основании вышеизложенного, последовательность элементарных процессов при сенсибилизированной реакции такова (АН — донор водорода, В — акцептор):

Световая стадия

$$X + AH \rightarrow \cdot X^- + \cdot AH^+.$$

Темновые стадии

Образование «протонной» восстановленной формы

$$\cdot X^- + \cdot AH^+ \rightleftarrows \cdot XH + \cdot A.$$

Взаимодействие с акцептором водорода В

$$\cdot X^- + B \rightarrow X + \cdot B^-; \ \cdot B^- + H^+ \rightarrow \cdot BH; \ \cdot XH + B \rightarrow \cdot BH + X.$$

Дисмутация ВН и А до валентно-насыщенных соединений.

Желательна хотя бы грубая оценка степени «запасания» энергии при исследованных реакциях. Перенос электрона (водорода) идет от аскорбиновой кислоты ($E'_0 = +0{,}05$ V) до пиридин-нуклеотидов ($E'_0 = -0{,}32$ V); ΔE составляет — 0,37 V «вверх»; эта величина подтверждается измерениями фотопотенциала, также дающими величину — 0,35, —0,4 V. Эти данные указывают на то, что величина ΔE приблизительно одинакова в водных спиртовых и пиридиновых растворах (конечно, величина E'_0 различается в разных средах). Полагая, что восстановление в конечном счете ведет к переносу двух электронов (образование лейкосоединения), получим увеличение свободной энергии:

$$\Delta F = 2 \cdot 23{,}06 \cdot 0{,}4 = 18{,}4 \ \textit{ккал},$$

что составляет около 40% энергии красного кванта. Величина квантового выхода этих реакций еще не измерялась.

С е н с и б и л и з и р о в а н н о е х л о р о ф и л л о м в о с с т а н о в л е н и е к и с л о р о д а. Давно известно (литературу по этому вопросу см. в [54]), что хлорофилл в растворе способен сенсибилизировать реакции окисления ряда органических соединений кислородом воздуха; эти реакции, повидимому, не сопровождаются «запасанием» энергии в устойчивых конечных продуктах.

В наших работах с Г. П. Брин было показано, что хлорофилл и его аналоги энергично сенсибилизируют окисление аскорбиновой кислоты кислородом воздуха. Эти реакции были изучены при помощи микроманометрического метода, по убыли парциального давления кислорода над реагирующей системой.

В первой работе было показано, что взвеси кристаллических фтало-

цианинов обладают сенсибилизирующим действием [55]; этот случай принадлежит к типу полупроводникового фотокатализа [56].

В последующих работах было изучено сенсибилизирующее действие хлорофилла и фталоцианина магния в спиртовом и пиридиновом растворах [57]; реакция окисления аскорбиновой кислоты при этом идет столь энергично, что может быть применена для аналитического определения малого количества кислорода в азоте или ином инертном газе. Дальнейшие опыты показали, что гомогенаты из листьев также обладают способностью к этой реакции [46,58].

Эти реакции вероятно, идут также через стадию обратимого восстановления хлорофилла; кислород быстро окисляет фотовосстановленные формы пигмента: особенно быстро идет реакция с первичной формой.

Мы рассматривали также возможность первичного окисления хлорофилла кислородом при этих реакциях [57]; однако детальный разбор механизма реакций этого типа выходит из рамок настоящей статьи.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ С КИСЛОРОДОМ

Растворы пигментов в органических растворителях в присутствии кислорода воздуха при действии света выцветают; это явление было известно с давних пор, так же как и наблюдения над тем, что удаление воздуха препятствует выцветанию. Проводя сравнительное исследование скорости выцветания (деструктивного окисления) пигментов-аналогов, мы обнаружили, что в ряду протохлорофилл — хлорофилл — бактериохлорофилл наиболее устойчив к окислению протохлорофилл, являющийся наименее восстановленным соединением в этом ряду, тогда как наиболее восстановленный бактериохлорофилл чрезвычайно быстро выцветает на воздухе. Замена центрального атома магния на водород с образованием феофитина ведет к чрезвычайному упрочению молекул этих пигментов к окислению [59]; так например, бактериофеофитин, производное крайне фотолабильного бактериохлорофилла, отличается весьма большой устойчивостью к окислению [22].

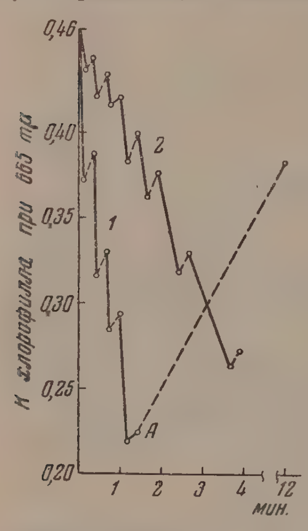


Рис. 7. Кинетика обратимого фотоокисления хлорофилла кислородом воздуха [61]. *1* — раствор хлорофилла $a + b$ в смеси спирт — глицерин (3,5 : 6,5); в точке *A* введено 10 *мг* аскорбиновой кислоты; *2* — раствор хлорофилла $a + b$ в этиловом спирте; сплошная линия — свет; штриховые — темнота

Для нас, однако, наиболее интересна возможность образования в процессе фотоокисления нестойких, промежуточных фотопродуктов, способных к обратимой регенерации исходного пигмента.

В наших работах было показано, что окисление перекисью бензоила растворов хлорофилла и фталоцианина магния ведет к образованию, наряду со стойкими продуктами деструктивного окисления, также лабильных соединений, обратимо регенерирующих при действии слабых восстановителей [60].

Лабильные окисленные соединения образуются и при фотореакции. В опытах фотоокисления [19] мы освещали интенсивным светом растворы пигментов, содержащих кислород воздуха, с последующим наблюдением обратной регенерации пигмента, наступающей в темноте в результате восстановления лабильного фотопродукта растворителем или вво-

димым извне восстановителем, в качестве которого чаще всего применялась аскорбиновая кислота. Мы наблюдали тогда, что при фотоокислении хлорофилла, так же как и при окислении перекисью бензоила, образуются соединения с поглощением в зеленой области спектра (500—550 mμ), реагирующие с восстановителем с соответствующим падением поглощения в этой области спектра. Бактериохлорофилл и фталоцианин магния образуют при фотоокислении больше лабильных соединений, чем хлорофилл.

Недавно в нашей работе с Л. М. Воробьевой [61] было показано, что обратимое окисление наблюдается особенно отчетливо в спирто-глицериновых средах; на свету идет быстрый фотопроцесс, сопровождающийся падением коэффициента погашения хлорофилла; в темноте, судя по обратимому увеличению величины K, происходит быстрая обратная реакция лабильных окисленных продуктов с растворителем (рис. 7). Вероятно, что при фотореакции образуются перекисные соединения пигментов согласно схеме [1, 2, 57]

$$\cdot X \cdot + O_2 \rightarrow \cdot XO_2 \cdot \rightleftarrows XO_2.$$

Активные продукты — перекиси — бирадикалы ($\cdot XO_2 \cdot$) могут превратиться в устойчивые циклические перекиси XO_2 и далее в продукты деструктивного окисления.

«Запасание» энергии в активной перекиси возможно, но мы не располагаем пока методами для оценки этой величины. После опубликования монографии А. Н. Теренина [1], в которой рассмотрены схемы окисления с участием бирадикальной формы красителей-сенсибилизаторов, подобные схемы окисления хлорофилла были предложены Шенком [62].

Структура пигмента и его способность к фотоокислению. Многие авторы приписывали способность к окислению молекулы хлорофилла наличию лабильного атома водорода у десятого углеродного атома. Однако наши опыты показали, что фталоцианин магния, не обладающий лабильными атомами водорода, тем не менее легко и обратимо окисляется [19, 60].

Степень восстановления «полуизолированных» двойных связей изменяется в ряду протохлорофилл — хлорофилл — бактериохлорофилл, устойчивость к окислению падает в том же порядке; бактериохлорофилл окисляется при освещении легко и быстро, тогда как протохлорофилл весьма устойчив.

Лишь в особых условиях окисление ведет к отнятию атомов водорода в положении 6 и 7 и 9 и 10. Так, при фотоокислении хлорофилла кислородом не наблюдается образования протохлорофилла. Однако при действии о-хинона на бактериохлорофилл наблюдается образование хлорофиллоподобного продукта с максимумом поглощения при 675 mμ [22].

Спектральные свойства продуктов окисления кислородом указывают на то, что в этих случаях затрагивается система сопряженных двойных связей, откуда, вероятно, и происходит отрыв электрона с последующей локализацией химических изменений в наиболее «слабом» месте молекулы. Наши опыты показали, что продукты фотоокисления, так же как и продукты фотовосстановления, обладают поглощением в зеленой области спектра. Недавние работы Уэллера в лаборатории Р. Ливингстона [63] показали, что продукт фазовой пробы — анион хлорофилла, образующийся в результате действия сильных оснований, также обладает поглощением в зеленой области спектра; это соединение весьма склонно к окислению. Повидимому, появление заряда в атомных группах молекулы, связанных с разомкнутой системой сопряженных двойных связей, ведет к сходному возмущению электронной системы молекулы, определяющей сходный спектр поглощения у иона и ион-радикала.

Природа центрального атома металла. Заме-

щение магния на водород — образование феофитинов — весьма сильно уменьшает способность пигментов к окислению, не влияя и даже благоприятствуя фотовосстановлению. Замещение магния на атом меди также в сильной степени повышает стабильность молекулы. Вероятно, степень оттягивания электронного облака сопряженных связей к центральному атому влияет на способность к окислению всей молекулы.

Таким образом отдельные особенности структуры пигмента влияют на реакционноспособность, однако принципиальные свойства молекулы определяются главным скелетом — системой сопряженных по кругу двойных связей.

СОПРЯЖЕНИЕ ФОТОРЕАКЦИЙ ХЛОРОФИЛЛА С БИОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ

Наши работы показали, что хлорофилл, в результате поглощения кванта света, приобретает свойства окислителя, воспринимая электрон от молекулы-донора. В результате фотохимической мобилизации электрона часть энергии кванта преобразуется в потенциальную энергию образованных продуктов — радикалов; однако для того, чтобы эти активные соединения могли быть использованы для биохимических процессов, фотореакции должны быть сопряжены с биокаталитическими процессами, определяющими специфичность дальнейших реакций. Наличие в хлоропластах разнообразных ферментных систем, исследованных в работах Н. М. Сисакяна с сотрудниками [64], указывает на возможность их сопряжения с действием хлорофилла.

Универсальными биокатализаторами, переносящими водород (электрон) в клетке, являются пиридин-нуклеотиды, флавины и цитохромы. Первые две группы соединений являются простетическими группами дегидразных ферментов; они сравнительно слабо связаны с белковой частью фермента; в молекуле цитохрома железопорфирин прочно химически связан с белковой частью молекулы.

В основе биокаталитического действия этих соединений лежит способность к обратимым окислительно-восстановительным превращениям; величина E_0' пиридин-нуклеотидов, наиболее сильных восстановителей, достигает — 0,32 V, у рибофлавина — 0,22 V и у цитохромов от —0,05 V (цитохром *b*) до +0,26 V (цитохром *c*).

При окислительно-восстановительном взаимодействии этих систем с хлорофиллом должны быть рассмотрены две основные возможности: 1) возбужденный хлорофилл использует восстановленную систему как акцептор водорода (электрона); 2) фотовосстановленная форма хлорофилла реагирует с окисленной формой биокаталитической системы.

Для ступенчатого восстановления углекислоты при фотосинтезе, повидимому, достаточны ферментные системы с потенциалом пиридин-нуклеотидов (до —0,35 V). Поэтому возможная фотореакция хлорофилла с восстановленными формами пиридин-нуклеотидов и флавинов не интересна в аспекте «запасания» энергии. Цитохром *b* имеет величину E'_0, близкую к аскорбиновой кислоте [65]; трудно сомневаться в возможности взаимодействия восстановленной формы цитохрома *b* с хлорофиллом.

С другой стороны, фотовосстановленная форма хлорофилла легко передает свой электрон окисленным формам биокаталитических систем — пиридин-нуклеотидам и флавинам. Этот путь сопряжения хлорофилла с пиридин-нуклеотидами, обнаруженный в нашей работе с Г. П. Брин в 1949 г., был подтвержден в последующих работах с изолированными хлоропластами [66]. Недавно нам удалось обнаружить сенсибилизированные хлорофиллом восстановление и окисление цитохрома [45,67]; возможно, что подобная система реакций участвует в мобилизации электрона воды при фотосинтезе. Во всяком случае, конкретный путь включения воды в систему этих реакций нельзя считать ясным.

О ФОТОБИОЛОГИЧЕСКОМ ЗНАЧЕНИИ ИССЛЕДОВАННЫХ РЕАКЦИЙ

Установленная в изложенных работах способность хлорофилла к обратимому восстановлению и сенсибилизации реакций переноса водорода свидетельствует в пользу гипотезы об осуществлении хлорофиллом «подъема» водорода (электрона) вверх (в энергетическом смысле) в процессе фотосинтеза. Мы не имеем возможности рассмотреть здесь биохимический аспект проблемы [46,68], тесно связанной в работах нашей лаборатории с исследованием состояния хлорофилла и его аналогов в живых фотосинтезирующих организмах [69]. Мы хотели бы здесь лишь перечислить недавно обнаруженные явления, соответствующие изложенным выше представлениям.

1. Прежде всего нужно указать на то, что в нашей работе с Л. М. Воробьевой [61] удалось обнаружить обратимые фотохимические окислительно-восстановительные превращения хлорофилла в естественном состоянии связи, в гранулах хлоропластов растений.

2. В работах ряда исследователей показано, что хлорофилл в хлоропластах и живых растениях способен сенсибилизировать фотовосстановление пиридин-нуклеотидов (например [66]).

3. Применяя методы импульсной фотохимии и дифференциальной спектроскопии, Дюйсенс, Витт и Белл [70] обнаружили в листьях растений после светового импульса обратимое появление максимума поглощения, соответствующего поглощению фотовосстановленной формы хлорофилла (около 520 mμ), обнаруженной в наших работах.

Пока нельзя считать ясным, в какой степени связано с фотосинтезом явление обратимого фотохимического взаимодействия хлорофилла с кислородом; быть может, это взаимодействие является стадией на пути выделения кислорода. Пока лишь ясно, что фотоокисление хлорофилла в хлоропластах является побочным процессом, наиболее отчетливым при интенсивном освещении листьев. Фотосенсибилизированное окисление в листьях и гомогенатах может «замыкать накоротко» [71] путь переноса водорода, приводя к окислению кислородом (или предшествующим ему соединением) активных восстановителей, образованных в результате фотопроцесса; эти реакции могут быть сопряжены с окислительным фосфорилированием.

Здесь уместно указать на то, что обратимые фотореакции пигментов могут быть связаны не только с фотосинтезом, но и с другими фотобиологическими процессами: образованием хлорофилла из протохлорофилла, действием света на прорастание семян, фотопериодическими реакциями растения, фотодинамическим действием порфиринов и т. д.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину, постоянный интерес, внимание и помощь которого определили возможность осуществления изложенного цикла исследований.

ВЫВОДЫ

В работе описаны обратимые фотореакции хлорофилла (главным образом обратимое фотовосстановление и сенсибилизированные им процессы, переноса водорода, сопровождающиеся «запасанием» световой энергии в продуктах реакции.

Академия наук СССР
Институт биохимии им. А. Н. Баха
Москва

Поступила
21. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947.
2. А. Н. Теренин, Acta Phys. chim. URSS, 18, 210, 1943, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 312, 1945; Журн. физ. химии, 18, 1, 1944; Биохимия, 17, 123, 1952.
3. G. N. Lewis, M. Kasha, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 2100, 1944.
4. G. N. Lewis, M. Calvin, M. Kasha, Journ. Chem. Phys., 17, 904, 1949. D. F. Evans, Nature, 176, 777, 1955.

5. А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 369, 1947; А. А. Красновский, Усп. совр. биол. 21, 123, 1946.
6. А. Н. Теренин и В. Л. Ермолаев, ДАН, 85, 547, 1952.
7. А. Н. Теренин, Усп. физ. наук, 43, 347, 1951.
8. M. Kasha, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 3669, 1955.
9. R. Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 2179, 1955.
10. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский, ДАН, 74, 315, 1950.
11. Э. В. Шпольский и Е. Гришкун, Журн. физ. химии, 19, 107, 1945
12. В. Б. Евстигнеев, А. А. Красновский, ДАН, 58, 2, 417, 1399 1947.
13. Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, Журн. физ. химии, 30, 5, 1956
14. Е. Рабинович, Фотосинтез, т. II, ИИЛ, 1953.
15. М. С. Ашкинази, Б. Я. Даин, ДАН, 80, 385, 1951; М. С. Ашкинази, И. П. Герасимова, Б. Я. Даин, ДАН, 102, 767, 1955; М. С. Ашкинази, В. Е. Карпитская, ДАН, 96, 785, 1954; R. J. P. Williams, Biol. Rev., 28, 381, 1953.
16. А. Н. Теренин, Усп. химии, 24, 121, 1955.
17. А. А. Красновский, ДАН, 60, 421, 1948.
18. К. А. Тимирязев, Nature, 32, 342; 34, 52, 1886. Соч., т. II, стр. 268, 270 Сельхозгиз, 1937.
19. А. А. Красновский, ДАН, 58, 617, 1947.
20. А. А. Красновский, Г. П. Брин, К. К. Войновская, ДАН, 69, 393 1949; А. А. Красновский, В. А. Гаврилова, ДАН, 82, 947 1952
21. А. А. Красновский и К. К. Войновская, ДАН, 66, 663, 1949
22. А. А. Красновский и К. К. Войновская, ДАН, 81, 879, 1951
23. E. Rabinowitch, Ann. Rev. of Plant Physiol. 3, 229, 1952. S. B. Hendricks, Science, 117, 370, 1953.
24. А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 96, 1025, 1954.
25. А. А. Красновский и К. К. Войновская, ДАН, 96, 1209, 1954 К. К. Войновская и А. А. Красновский, Биохимия, 20, 123, 1955
26. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 96, 1201, 1954.
27. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 98, 1017, 1954.
28. А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 73, 1239, 1950.
29. В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова, ДАН, 92, 381, 1953; 95 841, 1954, 100, 131, 1955.
30. В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова, ДАН, 103, 97, 1955.
31. А. А. Красновский и А. В. Умрихина, ДАН, 104, 882, 1955.
32. А. А. Красновский, В. Б. Евстигнеев, Г. П. Брин, В. А. Гаврилова, ДАН, 82, 947, 1952.
33. G. R. Seely, M. Calvin, Journ. Chem. Phys. 23, 1068, 1955.
34. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский ДАН, 70, 261, 1950.
35. В. Б. Евстигнеев, А. Н. Теренин, ДАН, 81, 223, 1951.
36. D. Porret, E. Rabinowitch, Nature, 140, 321, 1937.
37. R. Livingston, Journ. Phys. Chem., 45, 312, 1941; 52, 622, 1948.
38. R. Livingston, V. Ryan, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 2176, 1953.
39. L. Michaelis, Currents in Biochem., Research, N. Y., 1946.
40. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 108, № 3, 1956; Л. М. Кособуцкая, А. А. Красновский, ДАН, 74, 103, 1950.
41. S. Freed, K. Sancier, Science, 114, 275, 1951.
42. А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 89, 527, 1953.
43. R. Livingston, A. Weller, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 1575, 1954
44. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, ДАН, 104, 575, 1955.
45. А. А. Красновский, К. К. Войновская, Биофизика, 1, 1 1956.
46. А. А. Красновский, Доктор. диссертация, Ин-т биохимии АН СССР 194
47. А. А. Красновский, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 92.
48. А. А. Красновский, ДАН, 61, 91, 1948.
49. А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 67, 325, 1949.
50. А. А. Красновский, К. К. Войновская, ДАН, 87, 109, 195
51. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 98, 1017, 1954.
52. J. C. Ghosh, C. B. Sen-Gupta, Journ. Ind. Chem. Soc., 11, 65, 193
53. R. Livingston, R. Pariser, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1510, 194
54. Е. Рабинович, Фотосинтез, т. I, ИИЛ, М., 1951.
55. А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 53, 447, 1946.
56. А. А. Красновский, Проблемы кинетики и катализа, 8, 40. Электронны явления в катализа и адсорбции» Изд-во АН СССР, 1955.
57. А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 58, 1087, 1947.
58. А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 63, 163, 1948.
59. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 74, 781, 1950.

60. А. А. Красновский., ДАН, 58, 835, 1947.
61. А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая, ДАН, 104, 440, 1955. Л. М. Воробьева, А. А. Красновский, Биохимия, 21, 126, 1956.
62. G. O. Schenck, Zs. Electrochem., 55, 505, 1951.
63. A. Weller, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 5819, 1954. B. Dunitz. T. Thomas, M. van Pee, R. Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 3388, 1951.
64. Н. М. Сисакян, Ферментативная активность протоплазменных структур, Изд-во АН СССР, 1951.
65. R. Hill, Nature, 174, 501, 1954.
66. W. Vishniak, S. Ochoa, Nature, 167, 768, 1951.
67. А. А. Красновский, ДАН, 103, 283, 1955.
68. А. А. Красновский, ст. Фотосинтез растений в сборнике «Проблемы биохимии», т. I, 1950, Изд-во АМН; Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 122, 1955.
69. А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая, ДАН, 85, 177, 1952; 91, 343, 1953; Л. М. Воробьева, А. А. Красновский, Биохимия № 1—2, 1956; А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая, К. К Войновская, ДАН, 92, 1201, 1953.
70. L. N. Duysens, Science, 120, 353, 1954; H. T. Witt, Naturwiss., 42, 72, 1955; Л. Н. Белл, ДАН, 107, 329, 1956.
71. Г. П. Брин, А. А. Красновский, Биохимия, 16, 463, 1951; N. Good, R. Hill, Arch. Biochem. a. Biophys., 57, 355, 1955.

ФОТОРЕАКЦИЯ ОБРАТИМОГО ВЫЦВЕТАНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА МИКРОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

А. В. Карякин

Красители различных классов способны, как известно, действовать в качестве фотосенсибилизаторов окислительно-восстановительных реакций в растворах. Поглощая видимый свет, они переносят «лабильный» атом водорода (или электрон) от соответствующих доноров (восстановителей), таких как бензидин, глицерин, глюкоза, органические кислоты и др., к различным окислителям, т. е. акцепторам водорода (или электрона), как, например, молекуле кислорода, хинону, красителям, обладающим большим «сродством» к электрону [1].

В тех случаях, когда в роли акцептора водорода выступает молекулярный кислород, мы имеем фотосенсибилизированную реакцию окисления, приводящую к дегидрированию объема. Суммарный химический итог таких реакций соответствует уменьшению свободной энергии системы. Для проблемы фотосинтеза главный интерес представляют фотосенсибилизированные реакции переноса водорода, которые сопровождались бы накоплением энергии, и такие реакции в растворах были осуществлены в лаборатории фотобиохимии [2]. В них донором водорода служила аскорбиновая кислота, являются типичным восстановителем, т. е. соединением, легко отдающим водород. Между тем в естественном фотосинтезе поставщиком водорода служит инертная молекула воды. Естественным продолжением этих работ являющаяся поиски способов подготовки молекулы воды с тем, чтобы она могла превратиться в восстановитель, способный под действием фотоактивированного красителя передать водород акцептору, для начала — молекулярному кислороду.

В качестве одного из способов подготовки молекул воды мы избрали их адсорбцию на гидратирующихся адсорбентах. В данной статье описываются опыты, проведенные на силикагеле в виде микропористого стекла. так как ранее была показана в нашей лаборатории [3] при помощи инфракрасных спектров известная из адсорбционных измерений [4] гидратация поверхности силикагеля с образованием поверхностных групп O — H, могущих служить донорами водорода.

Фотосенсибилизаторами и одновременно первичными акцепторами водорода были выбраны органические красители, бесцветная лейкоформа которых, образующаяся в результате присоединения водорода, известна. Чтобы проверить, что обесцвечивание красителя произошло именно в результате присоединения водорода, а не в результате разрушения действием света, был использован известный прием — впуск кислорода, который, отнимая водород от лейкоформы красителя, должен регенерировать последний со свойственным ему цветом и спектром поглощения. Признаком отсутствия разложения красителя должна была служить возможность многократного воспроизведения опыта на одном и том же адсорбенте.

В настоящей работе приводятся результаты исследования обратимого фотообесцвечивания, главным образом, адсорбированного метиленового голубого, который, как известно, обладает высоким окислительным потенциалом. Известно, что метиленовый голубой в вакуумных условиях в спиртовых растворах или же в водных в присутствии некоторых органических и неорганических восстановителей выцветает при освещении види-

ым светом. Лейкоформа более или менее быстро регенерирует краситель присутствии кислорода [1, 5].

В дальнейшем был применен другой краситель тиазинового класа — тионин и индантреновый краситель — дибензпиренхинон.

ФОТОВЫЦВЕТАНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

Измерение спектров поглощения красителей, адсорбированных на икропористом стекле, производилось на спектрофотометре Бекмана в бласти 300—800 mμ. Поглощение света адсорбированным красителем пределялось сравнением адсорбата красителя на микропористом стекле чистым микропористым стеклом, для чего была изготовлена специальная насадка к спектрофотометру. Микропористое стекло было взято в виде прозрачных полукруглых пластинок толщиной 3—4 *мм*, с порами иаметром 30—40 Å и удельной поверхностью 65 *м²/г* [6].

Адсорбция производилась купанием пластинок микропористого стекла в водных растворах красителя с концентрацией 10^{-4} — 10^{-5} *моль/л*. Специальные измерения количества адсорбированного вещества показали, что заполнение поверхности микропористого стекла красителем не превышало 0,2%.

Адсорбция из спиртовых растворов приводила к результатам, тождественным с полученными для водных растворов.

После адсорбции образец помещался в стеклянную кювету с плоскопараллельными окошками диаметром 25 *мм*, а растворитель удалялся вакуумной тренировкой с вымораживанием паров в течение 6—12 час. при 20°C. Далее образец подвергался освещению лампой накаливания 100 W, свет которой фокусировался рефлектором через светофильтры ЖС-18 или КС-11, в области длинноволновой полосы поглощения красителя (λλ > 500 mμ). Для устранения близкой инфракрасной радиации применялся водяной фильтр толщиной 50 *мм*.

Спектр поглощения адсорбата на микропористом стекле, приготовленного из водного или спиртового раствора, изображен на рис. 1, *1*. Адсорбат имеет в ультрафиолетовой области один максимум поглощения 310 mμ, а в видимой области спектра — основной максимум поглощения 660 mμ и побочный — 610 mμ. Основной максимум 650—660 mμ принадлежит мономерам красителя, а побочный — димерам.

После освещения в области основной полосы поглощения красителя у 660 mμ (светофильтр КС-18) в течение 10 мин. адсорбат выцветает. Остается небольшое поглощение у 630 mμ, и полностью сохраняется полоса 310 mμ (см. кривые *1* и *2* рис. 1). Впуск кислорода до давления в 250 *мм* без освещения приводит в течение нескольких часов к восстановлению голубой окраски красителя (аналогично действуют пары хинона), поглощение в длинноволновой полосе увеличивается, но со смещенным максимумом у 630 mμ (кривая *3* рис. 1). Обратимое восстановление окраски красителя под действием кислорода (в близкой ультрафиолетовой области также имеются обратимые изменения) указывает на образование лейкоформы красителя, а не деструктивного выцветания. Полосу поглощения с максимумом у 610 mμ следует приписать промежуточной форме красителя, которая, повидимому, идентична форме с тем же максимумом, полученной при освещении спиртового раствора, освобожденного от кислорода [5].

Повторное обесцвечивание адсорбата в вакууме требует более длительного освещения (до 1 часа, вместо 10 мин. в первом опыте). При этом, несмотря на увеличение экспозиции, обесцвечивание красителя происходит менее полно (*4*, рис. 1). Максимум длинноволновой полосы поглощения продолжает сдвигаться в сторону коротких длин волн к 600 mμ. Впуск кислорода после вторичного освещения не приводит уже к исходному значению поглощения в полосе красителя даже в присутствии паров

воды, которые, как правило, способствуют регенерации красителя. Максимум полосы поглощения после второй регенерации лежит у 600 mμ т. е. сдвинут относительно исходного на 60 mμ в сторону коротких

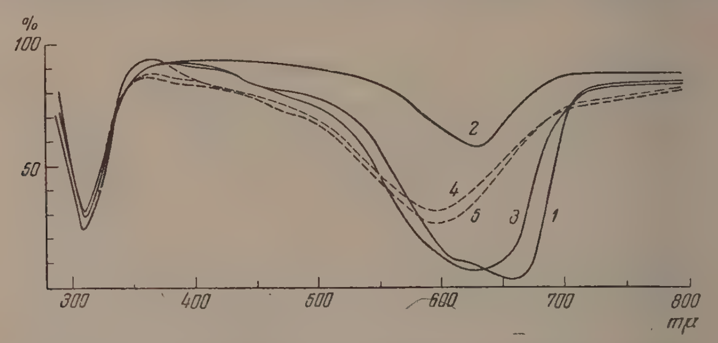


Рис. 1. Кривые спектрального пропускания метиленового голубого на микропористом стекле. *1* — исходный спектр в вакууме; *2* — после 10 мин. освещения; *3* — после 40 час. пребывания в темноте в присутствии 250 *мм* O_2; *4* — кислород откачан. После вторичного освещения 1 час; *5* — после 22 час. в темноте в присутствии 250 *мм* O_2

длин волн. Последующее длительное освещение адсорбата в условиях вакуума уже не приводит к изменениям спектра.

Адсорбат, полученный из более разбавленного водного раствора (10^{-5} *моль/л*), в вакуумных условиях имеет в длинноволновой полосе по-

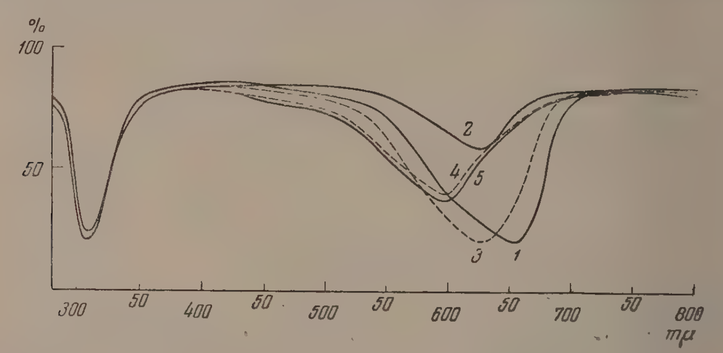


Рис. 2. Спектр пропускания адсорбата метиленового голубого. *1* — в вакууме, исходый спектр; *2* — после 5 мин. освещения; *3* — после 40 час. стояния в темноте в присутствии 250 *мм* O_2 и 15 *мм* паров H_2O; *4* — после 30 мин. вторичного освещения в вакууме; *5* — после 40 час. стояния в темноте в присутствии 250 *мм* O_2 и 15 *мм* паров H_2O

глощения уже только один основной максимум, принадлежащий мономерам — у 650 mμ (*1*, рис. 2).

Сохранение эффекта фотовыцветания и при низкой концентрации метиленового голубого, когда заведомо молекулы метиленового голубого были фиксированы на адсорбенте на больших расстояниях друг от друга показывает, что нельзя приписывать фотовыцветание окислительно-восстановительному взаимодействию самих молекул метиленового голубого друг с другом. При его освещении также происходит частичное выцветание (*2*, рис. 2) с некоторым сдвигом полосы поглощения. Впуск кислорода приводит к первоначальному значению поглощения, но сдвиг полосы обнаруживается еще более отчетливо (*3*, рис. 2). Повторные освещения приводят к необратимому выцветанию красителя.

Для выяснения роли адсорбированной на поверхности микропористо-
о стекла воды и структурных групп OH поверхности микропористого
текла нами была изменена методика приготовления адсорбатов. Микро-
юристое стекло до адсорбции на него красителя прогревалось в вакууме
ю 450—500° C в течение 6 час. В этом случае вся капиллярно-конденси-
)ованная и адсорбированная вода удаляется из микропористого стекла,
ю остается значительное число групп OH на поверхности микропористо-

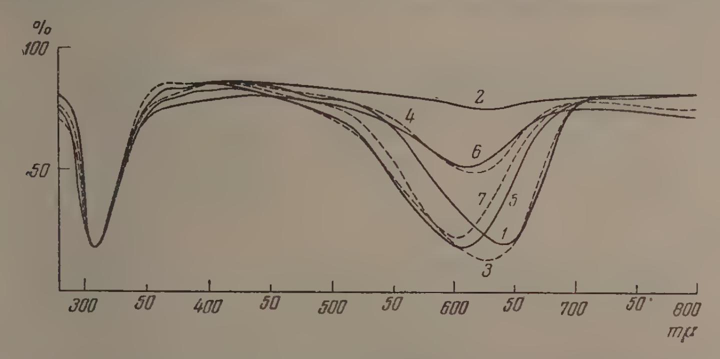


Рис. 3. Спектр пропускания адсорбата метиленового голубого с пиридином. *1* — в вакууме, исходный спектр; *2* — после 5 мин. освещения в вакууме; *3* — после 2,5 час. стояния в темноте в присутствии 250 *мм* O_2; *4* — после 5 мин. вторичного освещения в вакууме; *5* — после 19,5 час. стояния в темноте в присутствии 250 *мм* O_2; *6* — после 10 мин. повторного освещения; *7* — после 39 час. стояния в темноте в присутствии 250 *мм* O_2

го стекла. После охлаждения микропористое стекло пропитывалось в вакуумных условиях безводным ацетоновым раствором метиленового голубого с последующим удалением растворителя вымораживанием под откачкой. Адсорбаты имели аналогичные спектры поглощения, как и предыдущие, а также хорошо обесцвечивались при освещении и восстанавливали свою окраску в присутствии кислорода.

Наблюдаемое первоначально обратимое выцветание и регенерация окраски метиленового голубого, а затем повторные более слабые эффекты приводят к выводу, что только мономеры красителя при поглощении ими света превращаются в свою лейкоформу за счет водорода поверхностных групп OH микропористого стекла.

Димеры же метиленового голубого не образуют лейкоформы и, следовательно, не фотоактивны в данной системе. За время мощного освещения мономеры красителя постепенно ассоциируются в димеры за счет нагревания адсорбата при поглощении света красителем.

Если производить освещение в присутствии кислорода (давление от 0,1 до 1,0 *мм*), то происходит быстрый сдвиг полосы от 660 к 600 mμ, т. е. в присутствии кислорода образование димеров красителя из мономеров идет значительно быстрее.

Для уменьшения димеризации красителя при освещении и для выяснения роли органических оснований нами было произведено пропитывание адсорбата метиленового голубого парами пиридина с последующим удалением капиллярно-конденсированной фазы вымораживанием в вакууме. Метиленовый голубой с адсорбированным пиридином оказался более чувствительным к свету, полное обесцвечивание наступало при меньших экспозициях. Образующаяся лейкоформа также оказалась более чувствительной к кислороду — регенерация окраски происходила очень быстро (рис. 3 и 4). После первого освещения и регенерации полоса поглощения красителя смещается к 630 mμ. Повторные освещения и напускания кислорода (до 5 раз) не вызывали дальнейших сдвигов. В отсутствие

пиридина их величина была больше (см. рис. 3 и 2). При повторных осв щениях и впусках кислорода и здесь уменьшается фотоактивность а сорбата, поэтому требуются большие экспозиции. Регенерация происх дит все менее полно даже при обработке адсорбата парами (рис. 4).

Аналогичное явление происходит, если обработать адсорбат не пир дином, а парами аммиака. Кривые, отражающие многократные обесцв чивания и регенерации красителя, в этом случае получаются аналогичны

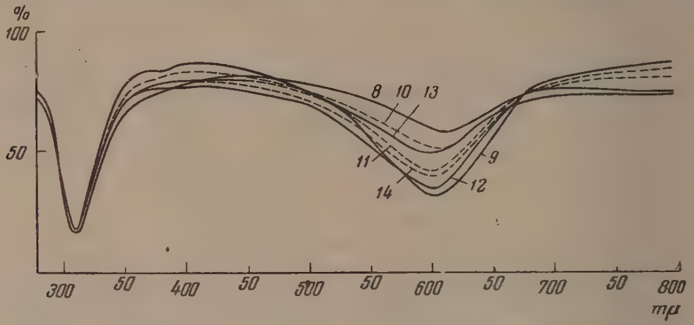


Рис. 4. Спектр пропускания адсорбата метиленового голубого с пиридином. *8* — после 10 мин. повторного освещения в вакууме; *9* — после 21 час. стояния в темноте в присутствии 250 *мм* O_2; *10* — после 10 мин. повторного освещения в вакууме; *11* — после 22 час. стояния в темноте в присутствии 250 *мм* O_2; *12*—после 19 час. стояния в темноте в 250 *мм* O_2 и 15 *мм* паров H_2O; *13* — после 10 мин. повторного освещения в вакууме; *14*—после 20 час. стояния в темноте в присутствии 250 *мм* O_2 и 15 *мм* паров H_2O

ми кривым для опытов с образцами, содержащими пиридин. Отличи состоит лишь в худшей прозрачности образцов из-за растрескивани микропористого стекла.

Обесцвечивание метиленового голубого может быть проведено не толь ко за счет поверхностных групп OH микропористого стекла, но и за сче действия поверхностных групп OD дейтерированного микропористог стекла. Для этого метиленовый голубой был адсорбирован из раствора тяжелой воде (10^{-4} *моль/л*) на образцы микропористого стекла с поверх ностными группами—OD. Такой адсорбат дает в вакууме аналогичное выцве тание под действием освещения и регенерацию под действием кислорода

Фотовыцветание адсорбированного метиленового голубого было зате изучено при низких температурах. Для этого был изготовлен стеклян ный сосуд, который имел на шлифе внутренний стеклянный палец внешняя поверхность которого была сначала посеребрена, а затем гальва нически покрыта медью. Массивная латунная трубка с отверстием на кон це для образцов микропористого стекла надевалась на этот металлизиро ванный палец. В палец наливался жидкий воздух или спирт, охлажденны твердой углекислотой. Измерение спектров пропускания производилос по отношению к воздуху при помощи специальной насадки к кварцевом спектрофотометру Бекмана.

Спектр поглощения метиленового голубого в вакууме при охлаждени его жидким воздухом не изменяется по сравнению со спектром при ком натной температуре, но освещение охлажденного адсорбата в этих условия вызывает значительно меньшее фотовыцветание по сравнению с комнат ной температурой. Необходимо было для спектрального обнаружени выцветания увеличивать экспозиции до 1 часа (при комнатной температур полное обесцвечивание достигалось за 10 мин.). При охлаждении до —70° выцветание больше по сравнению с выцветанием, наблюдаемым при —180°С*

* Замороженные спиртовые растворы тионина при —180° С совершенно не выцв тают во время их освещения [5].

Следовательно, фотовыцветание сильно зависит от температуры. Из кривых также следует, что охлаждение адсорбата препятствует, хотя и не полностью, димеризации метиленового голубого во время освещения. Кроме того, при $-180°C$ даже капиллярно-конденсированный кислород в микропористом стекле при остаточном давлении в газовой фазе в 5 *мм* совершенно не регенерирует лейкоформу красителя. При температуре $-70°C$ регенерация идет, но очень медленно, в то время как при температуре $+20°C$ кислород давлением 5 *мм* полностью восстанавливает окраску за 3 часа.

Были также поставлены опыты с целью получить лейкоформу в присутствии активного донора водорода без освещения для сравнения ее спектра поглощения со спектром лейкоформы, полученной фотохимическим путем. Для этого адсорбат метиленового голубого, находящийся в вакууме, был подвергнут действию паров гидразина давлением 15 *мм* (без освещения). Визуально было замечено, что через 15 мин. адсорбат почти полностью обесцветился. Спектр поглощения полученной таким образом лейкоформы метиленового голубого оказался тождественным спектру обесцвеченного красителя, полученного фотохимическим путем. Эта лейкоформа так же легко регенерировала в метиленовый голубой при впуске кислорода после удаления паров гидразина вымораживанием под откачкой. Процесс выцветания и восстановления окраски можно повторить несколько раз для одного и того же образца адсорбата. Однако это обратимое выцветание происходит почти без сдвига полосы поглощения красителя, в отличие от того, что имело место при освещении, т. е. без параллельно идущего процесса димеризации.

Темновое образование лейкоформы метиленового голубого при воздействии на тонкий слой красителя гидразина было доказано опытами А. Н. Сидорова, который обнаружил у образовавшегося бесцветного слоя в инфракрасном спектре полосу поглощения 3390 $см^{-1}$, которая соответствует колебаниям связи NH.

Можно было предположить, что описанное выше обесцвечивание адсорбата красителя происходит на самом деле из-за фотохимической реакции со следами ионов железа [1], присутствующими в микропористом стекле в количестве 0,008% (в расчете на Fe_2O_3 по данным спектрального анализа). Эта возможность была проверена следующим опытом. Адсорбат был обработан 5%-ным водным раствором сегнетовой соли для связывания ионов железа в комплексные соединения [7]. Далее капиллярно-конденсированная вода была удалена вымораживанием под откачкой и проведена адсорбция метиленового голубого обычным способом. Как показал опыт, в вакуумных условиях наблюдается такое же выцветание и те же изменения спектра, как это было описано ранее, без каких-либо особенностей. Следовательно, следы ионов железа в стекле не объясняют наблюдаемого обратимого выцветания метиленового голубого, адсорбированного на микропористом стекле.

Для большей убедительности было испробовано искусственное введение ионов двухвалентного железа в микропористое стекло. Введение ионов железа производилось из водных растворов, содержащих метиленовый голубой, концентрацией 10^{-5} *моль/л* с одновременной адсорбцией ионов железа путем пропитывания образца в 0,1 *M* растворе $FeSO_4$ или же в 0,05 *M* растворе $Fe_2(SO_4)_3$. Ионы железа вводились также из аммиачных растворов тех же концентраций с последующим удалением воды и аммиака и далее адсорбцией красителя. Спектральные измерения показали, что ионы железа, введенные в микропористое стекло из водного раствора $FeSO_4$ при освещении, лишь способствуют быстрому смещению полосы поглощения метиленового голубого в коротковолновую область спектра, т. е. димеризации с очень слабым обесцвечиванием красителя. Кислород в этом случае слабо регенерирует смещенную полосу поглощения.

Введение в микропористое стекло трехвалентного железа из водного

раствора $Fe_2(SO_4)_3$ или же двухвалентного железа из аммиачного раствора вызывает при освещении адсорбата также быстрое смещение полосы поглощения метиленового голубого без выцветания. При впуске кислорода и выдержке в нем смещенная полоса почти не изменяется по интенсивности.

Из этих опытов следует, что следы железа, присутствующие в микропористом стекле, не влияют на обесцвечивание метиленового голубого и что искусственное введение ионов железа способствует не выцветанию, а димеризации красителя под действием освещения, причем димеры красителя, как это было установлено ранее, не фотоактивны.

Все основные опыты по фотовыцветанию метиленового голубого были проведены на микропористом стекле. В дальнейшем были проделаны опыты с применением других адсорбентов — силикагеля и алюмосиликатного катализатора, которые, как и микропористое стекло, обладают поверхностными группами OH. Крупнопористый и мелкопористый силикагели и алюмосиликатный катализатор были растерты в порошки и помещены в горизонтальную пробиркообразную кювету, приключенную к вакуумной установке. Порошки были нагреты в вакууме до 500° C в течение 3—3,5 час. для удаления капиллярно-конденсированной и адсорбированной воды вымораживанием, затем они смачивались ацетоновым раствором метиленового голубого в вакуумных условиях с последующим удалением растворителя вымораживанием. Полученные адсорбаты имели голубой цвет. Освещение их в полосе поглощения красителя в течение 1—5 мин привело к выцветанию красителя, а впуск кислорода — к регенерации. Аналогично были обработаны порошки других веществ: натриевой и калиевой солей кремневой кислоты, сернокислого бария, окиси магния, окиси алюминия и пористого куска корунда. Порошки солей кремневой кислоты и окиси магния при смачивании ацетоновым раствором красителя не окрашивались в голубой цвет. В отличие от этих порошков сернокислый барий, окись алюминия и кусок пористого корунда окрашивались в голубой цвет метиленовым голубым из ацетонового раствора. Однако эта окраска не обесцвечивалась при 30-минутном освещении, обработке парами воды и повторном освещении.

Далее, для большей убедительности нами была проведена замена водорода поверхностных групп OH микропористого стекла кальцием [4] следующим образом. Сперва микропористое стекло пропитывалось насыщенным раствором $Ca(OH)_2$, полученного действием металлического кальция на воду в течение 48 час. После 2-час. промывания в дистиллированной воде и удаления капиллярно-конденсированной фазы вакуумной тренировкой образец микропористого стекла стал непрозрачным. Потом он был прогрет при 500° C 3 часа и пропитан ацетоновым раствором метиленового голубого. Слабоголубой образец микропористого стекла в вакууме не обесцвечивался даже при 30-минутном освещении. Отсюда, повидимому, следует, что фотовыцветание метиленового голубого происходит за счет водорода поверхностных групп OH микропористого стекла, силикагеля и алюмосиликатного катализатора.

Были проведены опыты по выцветанию совместных адсорбатов «сафранина T» и 2-хлор-фенилиндофенола с метиленовым голубым. Максимум поглощения у первого красителя находился в области 440—560 mμ, у второго — 460—560 mμ. Эти максимумы не совпадают с максимумом поглощения метиленового голубого. Освещение производилось только в области поглощения последнего через светофильтр КС-11.

Указанные красители были адсорбированы из водного и спиртового растворов соответственно совместно с метиленовым голубым на стекло или раздельно. Метиленовый голубой выцветал при освещении обычным образом, но «сафранин T» и 2-хлор-фенолиндофенол никаких признаков выцветания не обнаружили. Следует отметить, что «сафранин T» и 2-хлор-фенолиндофенол в отдельности на микропористом стекле не выцветают при освещении, соответствующем собственной полосе поглощения.

ФОТОВЫЦВЕТАНИЕ ДИБЕНЗПИРЕНХИНОНА И ТИОНИНА

Приготовление образцов дибензпиренхинона и тионина производилось так же, как это было описано ранее для метиленового голубого. Адсорбат дибензпиренхинона на микропористом стекле, приготовленный из спиртового раствора (а не водного, как для метиленового голубого), после обработки его парами пиридина и откачки при освещении полным светом лампы накаливания за 30 мин. обеспечивался быстрее и полнее (рис. 5), чем в отсутствие пиридина, т. е. ведет себя аналогично метиленовому голубому (рис. 3 и 4). Кислород регенерирует краситель почти полностью. Однако дальнейшие обесцвечивание и регенерация дибензпиренхинона идет значительно хуже и менее полно. Следовательно, обработка адсорбата пиридином способствует обратимому выцветанию.

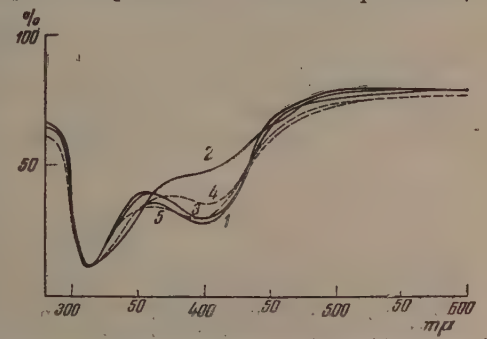


Рис. 5. Спектр пропускания адсорбата дибензпиренхинона на микропористом стекле с пиридином. *1* — в вакууме, исходный спектр; *2* — после 30 мин. освещения в вакууме; *3* — после 17 час. стояния в присутствии 250 *мм* O_2 в темноте; *4* — после 1 час. вторичного освещения в вакууме; *5* — после 42 час. стояния в темноте в присутствии 250 *мм* O_2 и 15 *мм* паров H_2O

Для адсорбата тионина наблюдаются несколько иные закономерности. Адсорбат тионина, полученный из водного раствора, незначительно выцветает при освещении лампой накаливания через светофильтр ЖС-18 в течение 10 мин. Кислород давлением 250 *мм* регенерирует краситель, но этот процесс завершается не полностью за 18—20 час. и даже при более длительной выдержке. Повторение фотовыцветания адсорбированного красителя требует более длительных экспозиций (до 30—60 мин.), чтобы адсорбат выцветал примерно в той же степени, как и в случае первой 10-минутной экспозиции. Кислород не дает обратимой регенерации красителя даже при выдержке до 40 час., т. е. повторные освещения адсорбата приводят к необратимому выцветанию тионина. Обработка адсорбата пиридином не приводит к хорошей повторяемости обратимого выцветания, как это имеет место для адсорбатов метиленового голубого и дибензпиренхинона. Адсорбат тионина после обработки его парами пиридина значительно слабее выцветает при 10-минутной экспозиции и еще хуже регенерирует в присутствии кислорода. Повторные освещения адсорбата (30 мин.) в высоком вакууме приводят к необратимому выцветанию: кислород даже за 75 час. не изменяет интенсивности поглощения красителя.

Настоящее исследование выполнено под руководством А. Н. Теренина, которому автор обязан своим научным воспитанием.

В работе принимал участие лаборант Е. Б. Любомудров, которому автор выражает благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Адсорбированный метиленовый голубой на микропористом стекле дает на начальной стадии многократное обратимое обесцвечивание и регенерацию молекулярным кислородом в присутствии органических и неорганических оснований.

2. За время освещения в результате нагревания светом часть мономеров красителя переводится в димеры, которые не выцветают.

3. Фотовыцветание адсорбированного красителя происходит при низких температурах (—180°, —70°) значительно слабее, чем при комнат-

ной температуре. Капиллярно-конденсированный кислород при низки температурах почти не регенерирует лейкоформу красителя.

4. Следы железа, присутствующие в микропористом стекле, не влияю на обесцвечивание адсорбированного метиленового голубого, а искусс венное введение ионов железа способствует не выцветанию, а тольк димеризации красителя под действием освещения.

5. Наблюдено обратимое фотовыцветание и регенерация адсорбирова ного дибензпиренхинона на микропористом стекле в присутствии органи ческого основания.

6. Проведенные дополнительные опыты показывают участие поверх ностных групп—OH микропористого стекла и других адсорбентов в фот восстановлении метиленового голубого.

Поступила
15.II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947.
2. А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 66, 325, 1949.
3. А. Н. Теренин, Н. Г. Ярославский, ДАН, 66, 885, 194 Н. Г. Ярославский, Журн. физ. химии, 24, 68, 1950; А. Н. Сидоро ДАН, 95, 1235, 1954; A. Terenin, N. Yaroslavsky, A. Karjaki A. Sidorov, Microchimica Acta, 2/3, 468, 1955; Gebhard, Zs. ange Chem., 22, 82, 433, 1390, 1890; 1963, 1966, 2482, 1909. 3
4. А. В. Киселев, Колл. журн. 2, 17, 1936; К. Г. Красильнико А. В. Киселев, Журн. физ химии, 18, 527, 1944.
5. Б. Ф. Куцая, Б. Я. Дайн, Укр. хим. журн., 17, 820, 1951; Е. П. К стрюкова, Автореферат диссертации, Киев, 1953.
6. И. В. Гребенщиков, О. С. Молчанова, Журн. общ. химии, 12, 58 1942; О. С. Молчанова, Природа, № 4, 47, 1947.
7. А. М. Дымов, Технич. анализ руд и металлов, Металлургиздат, М., 19

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НА ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

А. Н. Сидоров

Оптическое исследование адсорбции, помимо самостоятельного ин-ереса [1], имеет также большое значение для понимания процессов, свя-нных с гетерогенным и гомогенным катализом [2]. А. Н. Терениным в 940 г. впервые была поставлена в Физическом институте ЛГУ задача сследования адсорбированных молекул при помощи инфракрасных спект-ов поглощения [3]. В первых работах А. Н. Теренина и его сотрудни-ов по исследованию инфракрасных (и. к.) спектров адсорбированных олекул в качестве адсорбентов, кроме аэрогеля силикагеля [3, 4], широко спользовалось [5—10] разработанное И. В. Гребенщиковым и О. С. Мол-новой пористое стекло [11] в виде пластинок толщиною в несколько иллиметров. Исследования производились в области 5000—10 000 *см*$^{-1}$, е находятся обертоны характеристических частот связей OH, NH, CH дсорбированных молекул, а также первый обертон поверхностных групп H пористого стекла. Была обнаружена высокая чувствительность по-еднего к наличию адсорбированных молекул. Это позволило сделать ключение, что именно группы OH поверхности являются теми нтрами, на которых происходит адсорбция. Представляло интерес спространение измерений в более далекую инфракрасную область, е расположены основные частоты колебаний молекул. Под руковод-вом А. Н. Теренина в этом направлении была выполнена серия пред-рительных опытов [12—14], в которых, в частности, было обнаружено ещение основных частот валентных колебаний CH и C = O групп сорбированных органических соединений по сравнению с соответствую-ими частотами этих соединений в парах, в жидком состоянии или в рас-оре. В последние годы (1953—1955) изучению адсорбции методами инфра-асной спектроскопии был посвящен также ряд работ за рубежом [15—21].

Предметом настоящей работы является изучение характера взаимо-йствия адсорбированных молекул с адсорбционными центрами пори-ого стекла и выяснение природы этих адсорбционных центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы пористого стекла, применявшиеся нами, представляли собой пластинки щиною 0,5 и 0,1 *мм**. Предварительная очистка поверхности пористого стекла от грязнений производилась прокаливанием образцов на воздухе до 450—550° в те-ние 2—4 час. После вакуумной тренировки (в течение 2—3 час. под нагревом до)—470°), производившейся для удаления адсорбированной воды, адсорбент при-дился в соприкосновение с парами исследуемого вещества, давление которых ре-лировалось температурой последнего. Вакуумная тренировка образцов пористого кла и все дальнейшие операции по адсорбции паров, а также съемка спектров про-зодились в вакуумных условиях ($p = 10^{-4}$ *мм* рт. ст.) в специальной стеклянной вете с окошками из флуорита [14]. Съемка спектров производилась на двухлучевом фракрасном спектрометре ИКС-2 с призмой LiF и глобаром в качестве источника лучения. Необходимо заметить, что при съемке спектра образец нагревался вслед-

* Образцы пористого стекла были приготовлены и предоставлены нам О. С. Мол-новой, за что автор выражает ей свою признательность.

ствие поглощения сконцентрированного пучка света глобара, ввиду чего все резу таты измерений должны быть отнесены к температуре 30—40° С.

Все приведенные рисунки представляют собой копии спектрограмм, получен на приборе; по оси абсцисс отложены волновые числа, по оси ординат — пропу ние в процентах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Инфракрасные спектры обычного и дейте рованного пористого стекла. Спектр образца порист стекла толщиною 0,5 *мм* после прокаливания на воздухе и вакуум

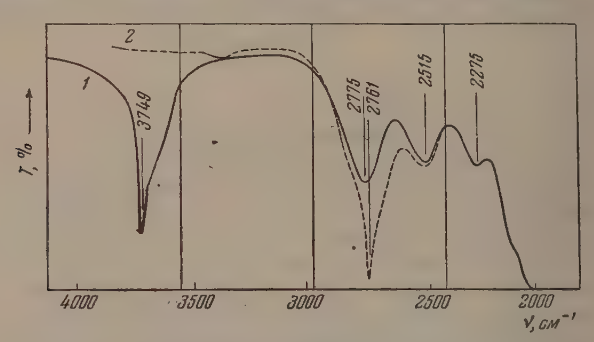


Рис. 1. *1* — пористое стекло, вакуум, d=0,5 *мм*; *2*—дейтерированное пористое стекло, вакуум, d=0,5 *мм*

тренировки изображен на рис. 1, *1*. Полоса поглощения 3749 $см^{-1}$ при лежит поверхностным группам OH; полосы 2275, 2515 и 2775 $см^{-}$ колебаниям структурных групп SiO_2 пористого стекла [14]. На том рис. 1, *2* изображен спектр дейтерированного пористого стекла, полу ного многократным напусканием в кювету с образцом паров D_2O 20° с последующей откачкой кюветы при температуре образца 430—4 В результате изотопного обмена поверхностные группы OH заменяю на OD с максимумом поглощения у 2761 $см^{-1}$ [14]. Некоторая асиммет полосы поглощения 3749 $см^{-1}$ объясняется наложением полосы с ма мумом около 3660 $см^{-1}$, которая, так же как и полоса 3749 $см^{-1}$, исче при дейтерировании образца. Полоса 3660 $см^{-1}$ принадлежит, возмож остаткам адсорбированной воды, которая полностью не удаляется с пове ности пористого стекла даже после вакуумной тренировки при 430—4

Адсорбция метанола. А. В. Киселевым и его сотрудник [22] было высказано предположение, что при адсорбции метанола на си кагеле поверхностные группы OH вступают с метанолом в реакцию, об зуя эфирные группы OCH_3 по схеме:

$$-\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{Si}}}-O-\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{Si}}}- + 2CH_3OH \rightleftarrows -\underset{|}{\overset{OCH_3}{\overset{|}{Si}}}-O-\underset{|}{\overset{OCH_3}{\overset{|}{Si}}}- + 2H_2O$$

В связи с этим представляло интерес проследить спектральными метод за теми изменениями, которые происходят при адсорбции метанола пористом стекле. После впуска дозы паров метанола (p = 30 *мм* рт. в кювету с образцом пористого стекла в его спектре обнаружены следую изменения (рис. 2). Полоса поверхностных групп OH уменьшается интенсивности, возникают три новые широкие полосы 3390, 3525 и 3640 и две полосы, соответствующие колебаниям групп CH, 2852 и 2956 с смещенные в сторону больших частот относительно соответствую полос групп CH жидкого метанола на 17 и 9 $см^{-1}$ соответственно.

Можно сделать следующие предположения о характере взаимо

ия молекул метанола с поверхностью пористого стекла. Одна часть лекул связана с группами OH по схеме:

```
        O — CH3
      ⁄      \
     H        H
      \      ⁄
         O
         |
      — Si —
         |
```
(II)

і молекулы связаны с группами OH адсорбента силами водородной ізи такого же типа и такого же порядка величины, как и в случае водоцной связи в жидком метаноле. Об этом свидетельствует, во-первых,

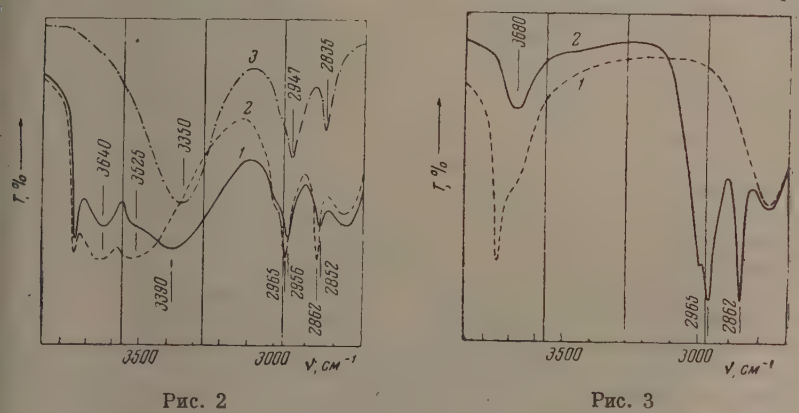


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. *1* — пористое стекло ($d = 0{,}5$ *мм*) в парах метанола ($p = 30$ *мм*); *2* — тот же образец, стоявший 15 час. в насыщенных парах метанола, после откачки в течение 1,5 час. при 20°; *3* — метанол + CCl_4 (1 : 8 по объему), $d = 0{,}01$ *мм*

Рис. 3. *1* — пористое стекло, вакуум, $d = 0{,}5$ *мм*; *2* — метилированное пористое стекло, вакуум, $d = 0{,}5$ *мм*

одство полосы поглощения групп OH таких молекул (3390 $см^{-1}$) с полой поглощения групп OH жидкого метанола (3350 $см^{-1}$), и, во-вторых, гкость удаления этих молекул с поверхности адсорбента под откачкой ке при 20°: полоса 3390 $см^{-1}$ исчезает после откачки кюветы, причем чезновение этой полосы сопровождается увеличением интенсивности лосы поверхностных групп OH, которые в присутствии паров метанола ли возмущены водородной связью по схеме (II).

Другая часть молекул метанола присоединяется к поверхности ристого стекла непосредственно своим атомом кислорода, который имеет ободную пару электронов, могущих участвовать в координационных язях. Подтверждением этого служит высокое значение частоты полосы глощения групп OH таких молекул метанола (3525 $см^{-1}$) по сравнению частотой соответствующей полосы жидкого метанола*. Сохранение невозущенной полосы поверхностных групп OH 3749 $см^{-1}$ свидетельствует том, что такие молекулы метанола адсорбируются не на поверхностных уппах OH, а на иных центрах адсорбции, которыми, возможно, являся валентно-ненасыщенные атомы кремния на поверхности пористого екла. Молекулы метанола связаны с такими центрами адсорбции второго да (как мы их будем называть в дальнейшем) сравнительно прочно: они

* Как известно, всегда, когда атом водорода OH группы молекулы непосредстнно участвует в водородной связи по схеме (II), полоса поглощения этой группы I значительно смещена в сторону меньших частот.

не удаляются полностью с адсорбента под откачкой даже при 300° Полосы поглощения групп CH таких молекул расположены у 2862 2965 $см^{-1}$, т. е. смещены относительно соответствующих частот жидко метанола на 27 и 18 $см^{-1}$ (рис. 2).

Полосу 3640 $см^{-1}$ (рис. 2) можно приписать молекулам воды, адсо бированным на пористом стекле, у которого часть поверхностных гидр ксилов заменилась на эфирные группы. Обоснование такой интерпрет ции будет дано при рассмотрении адсорбции воды. Посколы применявшийся нами метанол был тщательно просушен металл ческим натрием, с последующей перегонкой в вакууме, то мож предполагать, что вода образовалась при замещении поверхнос ных групп OH на эфирные группы по схеме (I). Однако бо̀льшая час молекул метанола при 20° еще не вступает в реакцию с гидроксилам поверхности и находится на поверхности пористого стекла в адсорбир ванном сотоянии. Об этом свидетельствует наличие в спектре (рис. пунктирная кривая) полосы OH адсорбированного метанола 3525 $см^{-1}$ Откачка кюветы при постепенном повышении температуры образца пр водит к уменьшению интенсивности полос 3525 и 3640 $см^{-1}$, а при 430 470° — к полному их исчезновению. Полосы групп CH в спектре образ при этом не исчезают, сохраняя свое положение (2862 и 2965 $см^{-1}$) и форм а полоса поверхностных групп OH оказывается уменьшенной по инте сивности. Эти факты приводят к заключению, что повышение температур способствует возникновению на поверхности пористого стекла эфирны групп OCH_3. После двух-, трехкратного прогревания образца пористо стекла при 430—470° (каждый раз в течение часа) в насыщенных пара метанола с последующей откачкой кюветы после каждого прогревани (откачка производилась также при 430—470°) полоса поверхностны групп OH полностью исчезает. В спектре при этом появляются инте сивные полосы CH поверхностных эфирных групп и широкая поло 3680 $см^{-1}$, которая, повидимому, не может быть приписана колебания OH групп, поскольку она не исчезает в присутствии D_2O, как это име место в случае обычного пористого стекла (рис. 1). Спектр такого метил рованного пористого стекла приведен на рис. 3. Интересен факт совпад ния полос поглощения CH эфирных групп (рис. 3) с полосами CH молеку метанола, адсорбированных на центрах адсорбции второго рода (рис. пунктирная кривая). Этот факт может служить подтверждением того, чт молекула метанола присоединяется к адсорбенту своим атомом кислород

В спектре метилированного пористого стекла в присутствии насыщен ных паров метанола появляется слабая широкая полоса около 3500 $см^{-1}$ подобная полосе 3525 $см^{-1}$ метанола, адсорбированного на обычном пор стом стекле. Однако в этом случае адсорбционные силы слабы: поло 3500 $см^{-1}$ исчезает при вымораживании паров из кюветы. Эти результат показывают, что поверхностные группы OH в какой-то мере обусловли вают активность центров адсорбции второго рода, которые в присут ствии этих групп способны прочно удерживать адсорбированные моле кулы метанола.

Имея в своем распоряжении обычные, дейтерированные и метилиро ванные образцы пористого стекла, можно, таким образом, во-первых наблюдать полосы поглощения адсорбированных молекул, не искаженны наложением полос поглощения адсорбента, и, во-вторых, сравниват влияние различных адсорбционных центров на молекулы одного и того ж соединения.

Адсорбция воды. Через 30—40 мин. после впуска паро H_2O (p/p_s — порядка 0,1 — 0,2) в кювету с оттренированным в вакуум образцом пористого стекла толщиною 0,5 *мм* в его спектре появляетс новая полоса поглощения 3665 $см^{-1}$. Полоса 3749 $см^{-1}$ поверхностных груп OH при этом не изменяется. Увеличение давления паров воды в кювет до p/p_s порядка 0,5—0,6 и выше приводит к появлению еще одной, очен

широкой, полосы поглощения с максимумом у 3450 $см^{-1}$. При этом интенсивность полосы поглощения поверхностных групп ОН уменьшается. Аналогичные изменения происходят и в обертонной области спектра [9]. (Уменьшение интенсивности полосы 3749 $см^{-1}$ при адсорбции воды незначительно по величине и с достаточной достоверностью наблюдается только на очень тонких образцах толщиною около 0,1 *мм*. Поэтому в нашей предыдущей работе [14], выполненной на сравнительно толстых образцах, это уменьшение не было обнаружено.) После откачки паров воды из

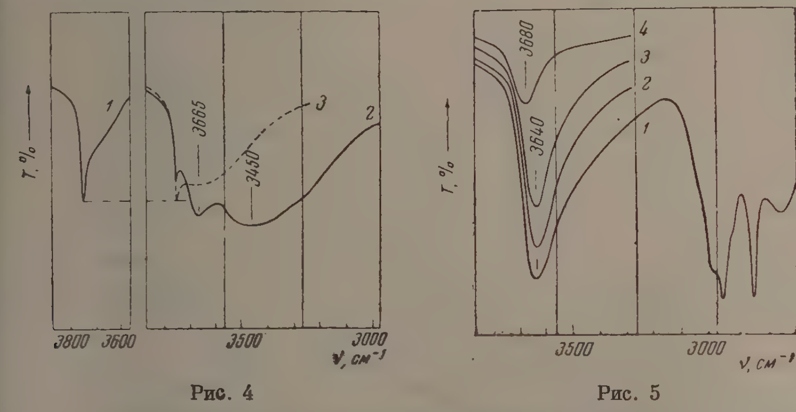


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. *1* — исходный образец пористого стекла, вакуум, $d = 0{,}1$ *мм*; *2* — то же, через 15 мин. после впуска паров воды ($p = 15$ *мм*); *3* — то же после 5 мин. вымораживания паров воды из кюветы

Рис. 5. Метилированное пористое стекло: *1* — в парах H_2O ($p = 15$ *мм*, через 2 час. после впуска паров); *2* — после откачки паров воды в течение часа при 20°; *3* — после дальнейшей откачки в течение часа при 110°; *4* — после дальнейшей откачки в течение часа при 400°

кюветы при температуре образца 20° полоса 3450 $см^{-1}$ исчезает, интенсивность полосы 3749 $см^{-1}$ восстанавливается до прежнего значения, полоса же 3665 $см^{-1}$ хотя и уменьшается, но полностью не исчезает (рис. 4). Перечисленные факты приводят к следующим выводам.

Поверхностные группы ОН пористого стекла не являются теми центрами, к которым присоединяются молекулы воды при малых относительных давлениях ее паров. Это следует из того факта, что полоса поглощения поверхностных гидроксилов не изменяется при малых относительных давлениях паров воды в кювете. При малых p/p_s молекулы воды адсорбируются, повидимому, как и в случае адсорбции метанола, на центрах адсорбции второго рода. При этом, так же как и молекулы метанола, молекулы воды присоединяются к этим центрам своими атомами кислорода, о чем свидетельствует высокое значение частоты полосы поглощения H_2O, адсорбированной при малых p/p_s (3665 $см^{-1}$). Такие молекулы воды прочно связаны с адсорбентом и полностью удаляются только под откачкой при температуре выше 300°.

Поверхностные группы ОН пористого стекла при больших относительных давлениях паров H_2O также могут служить центрами адсорбции для молекул воды, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы 3749 $см^{-1}$ при значениях p/p_s, близких к единице. Сходство полосы поглощения молекул воды, связанных с гидроксилами поверхности (3450 $см^{-1}$), с полосой поглощения жидкой воды, а также легкость удаления таких молекул с поверхности адсорбента под откачкой при 20° свидетельствуют о том, что силы, которыми связаны молекулы воды с группами ОН поверхности, мало отличаются по характеру и величине от сил взаимодействия молекул воды в жидкой фазе.

Опыты по адсорбции воды на метилированном пористом стекле явились подтверждением этих выводов. Оказалось, что на метилированном пористом стекле, не имеющем поверхностных групп ОН, молекулы воды также могут адсорбироваться, причем при любых относительных давлениях паров в спектре образца появляется лишь одна полоса 3640 *см*$^{-1}$ (рис. 5), которую можно отнести к поглощению молекул воды, присоединившихся своими атомами кислорода к центрам адсорбции второго рода пористого стекла. Полоса воды, адсорбированной на метилированном пористом стекле, совпадает с полосой поглощения 3640 *см*$^{-1}$ в спектре обычного пористого стекла с адсорбированным метанолом, что послужило основанием для интерпретации последней (см. выше). Аналогичная полоса адсорбированных молекул D_2O, расположенная у 2695 *см*$^{-1}$, появляется в спектре метилированного пористого стекла в случае адсорбции паров D_2O. В опытах по адсорбции воды на метилированном пористом стекле обращают на себя внимание следующие факты.

Адсорбированные молекулы воды удаляются из метилированного пористого стекла только откачкой с нагреванием образца (рис. 5), что указывает на сходство этих молекул с молекулами воды, адсорбированными на обычном пористом стекле при малых относительных давлениях паров. Полосы поглощения воды, адсорбированной на обычном (при малых p/p_s) и метилированном образцах пористого стекла, близки по форме и положению. Однако некоторое различие в положении этих полос поглощения ($\Delta\nu = 25$ *см*$^{-1}$), в свою очередь, свидетельствует о том, что поверхностные группы пористого стекла (как гидроксильные, так и эфирные) оказывают воздействие либо непосредственно на адсорбированные молекулы, либо на активность центров адсорбции, с которыми эти молекулы связаны.

При 20°С в присутствии насыщенных паров воды в кювете с образцом метилированного пористого стекла реакция замещения поверхностных эфирных групп на гидроксильные группы практически не идет: через 5 час. после впуска насыщенных паров воды в кювету в спектре образца полоса поглощени 3749 *см*$^{-1}$ не появляется. Однако если в кювету с образцом вместе с парами воды впустить насыщенные пары пиридина или анилина, то в спектре образца сразу же появляется полоса поверхностных групп ОН, возмущенная адсорбированными молекулами основания (см. ниже). Интенсивность полос СН эфирных поверхностных групп при этом уменьшается. Удаление паров воды и основания из кюветы путем откачки кюветы при подогреве образца до 100° приводит к появлению невозмущенной полосы 3749 *см*$^{-1}$. Очевидно, молекулы указанных органических оснований способствуют гидратации поверхностных эфирных групп, вызывая ионизацию адсорбированных молекул воды.

Прокаливание образца метилированного пористого стекла при 430—470° в парах воды в течение часа приводит к частичному (10—20%) замещению эфирных групп на гидроксилы. Прокаливание на воздухе при 450—500°— к полному их замещению.

Образец обычного пористого стекла после нескольких часов пребывания в насыщенных парах воды в вакуумных условиях при 20° насквозь пропитывается водой и становится совершенно прозрачным. При тех же условиях образец метилированного пористого стекла водой не пропитывается, т. е. капиллярная конденсация в порах метилированного пористого стекла при $p/p_s=1$ не наступает. Это свидетельствует о том, что поверхностные группы ОН играют существенную роль в процессе капиллярной конденсации воды в порах адсорбента. Эта роль, возможно, сводится к тому что молекулы воды, присоединившиеся к гидроксилам поверхности при помощи водородной связи, взаимодействуя друг с другом и с окружающими молекулами воды, образуют сплошную жидкую пленку. Взаимодействие же молекул воды, адсорбированных на метилированном пористом стекле, с окружающими молекулами воды, повидимому, мало и не приводит к образованию сплошной пленки жидкости.

Адсорбция аммиака. При впуске аммиака в кювету с образом пористого стекла полоса поглощения 3749 *см*$^{-1}$ поверхностных групп Н практически полностью исчезает (рис. 6). При этом в спектре появится интенсивная очень широкая полоса с максимумом у 2950 *см*$^{-1}$, торую можно приписать поглощению поверхностных групп ОН, возущенных водородной связью типа ОН... N с молекулами аммиака [20]. роме того, в спектре образца лщиною 0,1 *мм* появляются посы 3330 и 3405 *см*$^{-1}$, а в спектре бразца толщиною 0,5 *мм*, помимо их двух полос, наблюдается и ретья с максимумом у 3370 *см*$^{-1}$. ти три полосы принадлежат групам NH адсорбированных молекул аммиака. После откачки амиака из кюветы с образцом в чение нескольких минут при 20° олоса 2950 *см*$^{-1}$ возмущенных руппОНзначительно уменьшается, нтенсивность полосы свободных рупп ОН восстанавливается почи до первоначальной величины, исчезают полосы NH 3330 и 405 *см*$^{-1}$. Однако в спектре остатся полоса 3370^{-1} *см* и слабая олоса 3280 *см*$^{-1}$ (эти полосы не бнаруживаются в спектре образа толщиной 0,1 *мм* вследствие алой толщины слоя). В спектре етилированного пористого стекла олщиною 0,5 *мм* в присутствии аммиака появляются интенсивная полоса 370 *см*$^{-1}$ и слабая 3280 *см*$^{-1}$ (рис. 6). Эти полосы, не исчезающие после ткачки кюветы, совпадают с полосами 3370 и 3280 *см*$^{-1}$ в спектре обычого пористого стекла с адсорбированным аммиаком после откачки. риведенные результаты можно интерпретировать следующим обраом.

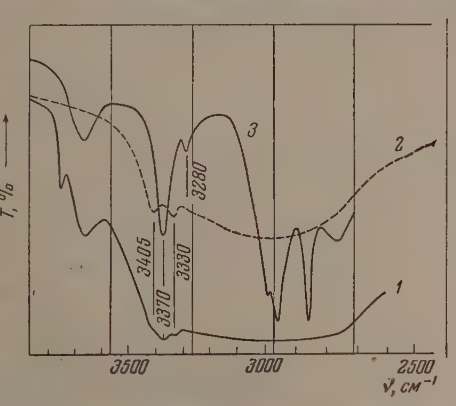


Рис. 6. *1* — пористое стекло, $d = 0{,}5$ *мм*, в присутствии аммиака; *2* — пористое стекло, $d = 0{,}1$ *мм*, в присутствии аммиака; *3* — метилированное пористое стекло, $d = 0{,}5$ *мм*, в присутствии аммиака. (Давление аммиака 50 *мм* рт. ст., полосы поглощения газообразного аммиака отсутствуют вследствие малой длины пути: 10 *мм*)

Молекулы аммиака могут присоединяться к гидроксилам поверхности ористого стекла, образуя с ними водородную связь типа ОН...N. Эта вязь сравнительно непрочна, и молекулы, присоединившиеся к гидросилам, легко улетают с поверхности адсорбента при откачке кюветы, чем свидетельствует исчезновение полос 2950, 3330 и 3405 *см*$^{-1}$ и восстаовление интенсивности полосы свободных гидроксильных групп.

Кроме гидроксильных групп, на поверхности пористого стекла имеются ные центры адсорбции, к которым могут присоединяться молекулы амиака. Связь молекул аммиака с такими центрами прочнее водородной вязи молекул аммиака с гидроксилами поверхности: полосы поглощения 370 и 3280 *см*$^{-1}$ адсорбированного на этих центрах аммиака не исчезают спектров при откачке кюветы с образцами. Наличие поверхностных групп фирных или гидроксильных) не влияет заметным образом на положение форму полос поглощения групп NH 3370 и 3280 *см*$^{-1}$ аммиака, адсорбиованного на центрах адсорбции второго ряда.

Адсорбция органических соединений. О характере взаимодействия молекул с поверхностью пористого стекла можно удить, с одной стороны, по изменениям в спектре адсорбента — уменьению интенсивности полосы свободных гидроксильных групп и возикновению новой полосы возмущенных гидроксильных групп поверхноти, и, с другой стороны, — по изменениям в спектрах самих адсорбиованных молекул: смещению полос поглощения этих молекул по сравне-

нию с положением соответствующих полос поглощения молекул данного вещества в каком-либо ином состоянии, изменению интенсивности полос поглощения и возникновению новых полос вследствие снятия вырождения и запрета квантовых переходов. Опыт показал, что в присутствии паров каждого из исследованных нами соединений (бензол, толуол, этилбензол, бензальдегид, ацетофенон, ацетон, диэтилэфир, пиридин, фенол

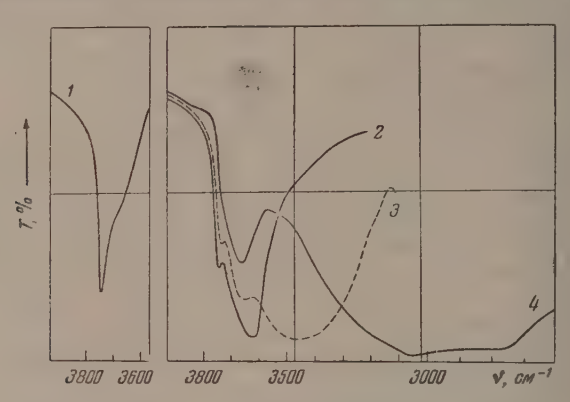


Рис. 7. Спектры пористого стекла, $d = 0{,}5$ *мм*, *1* — чистый образец; *2* — в парах толуола; *3* — в парах бензальдегида; *4* — в парах пиридина

и хлороформ) полоса поглощения 3749 $см^{-1}$ свободных гидроксильных групп поверхности пористого стекла уменьшается по интенсивности, причем ее уменьшение сопровождается возникновением новой широкой полосы возмущенных гидроксильных групп с максимумом поглощения, смещенным в сторону меньших частот относительно полосы 3749 $см^{-1}$. Величина смещения и ширина новой полосы, а также соотношение количества возмущенных и невозмущенных поверхностных групп OH при данной температуре зависят от природы адсорбированных молекул. В табл. 1 приведены положения максимумов поглощения возмущенных групп OH поверхности пористого стекла в присутствии паров различных соединений. Рис. 7 иллюстрирует ширину полос поглощения возмущенных групп OH.

Таблица 1

Соединение	Положение полосы возмущенных групп OH (в $см^{-1}$)	Смещение полосы возмущенных групп OH по сравнению с полосой 3749 $см^{-1}$ (в $см^{-1}$)
Бензол	3640	110
Толуол	3630	120
Этилбензол	3630	120
Бензальдегид	3450	300
Ацетофенон	3450	300
Ацетон	3400	350
Диэтилэфир	3290	460
Аммиак	2950	800
Пиридин	2900	850

Необходимо сделать следующие замечания относительно данных, приведенных в таблице. Полоса поглощения возмущенных групп OH в случае адсорбции бензола появляется только в присутствии паров бензола. Вымораживание паров сразу же ведет к исчезновению этой полосы. Толуол и этилбензол десорбируют с большим трудом, чем бензол, однако и в этом случае через 2—3 часа откачки полоса возмущенных групп OH исчезает. Бензальдегид, ацетофенон, ацетон, диэтилэфир и пиридин, оказывающие большое возмущающее действие на поверхностные группы OH, до конца не десорбируют даже при длительной откачке при 20°. При адсорбции фенола в спектре пористого стекла возникают две новых полосы поглощения групп OH: 3490 и 3650 $см^{-1}$. Представляется затруднительным

определить, какая из этих полос принадлежит группам OH адсорбированных молекул и какая — возмущенным группам OH поверхности. Следует, однако, заметить, что полоса поверхностных гидроксильных групп при адсорбции фенола уменьшается незначительно; это приводит к предположению, что молекулы фенола могут адсорбироваться, так же как и молекулы метанола, воды и аммиака, на центрах адсорбции второго рода [9]. Дополнительным подтверждением этого предположения служит сравнительно высокое значение частоты полосы поглощения групп OH адсорбированного фенола по сравнению с соответствующей частотой жидкого фенола (3360 *см*$^{-1}$). На метилированном пористом стекле фенол не адсорбируется.

Величина смещения полосы поглощения поверхностных групп OH при адсорбции паров различных соединений возрастает в той же последовательности, в какой возрастает величина смещения полос поглощения групп OD при растворении CH_3OD и D_2O в этих соединениях [23]. Следовательно, так же как величина смещения полос поглощения OD групп CH_3OD и D_2O растет с увеличением основных свойств растворителя [23], величина смещения полосы поглощения поверхностных групп OH пористого стекла растет с увеличением основных, протоноакцепторных свойств адсорбированного соединения.

Сравнивая величины смещения полос поглощения групп OD при растворении CH_3OD и D_2O в одних и тех же соединениях с величиной смещения полосы поверхностных гурпп OD дейтерированного пористого стекла при адсорбции тех же соединений (табл. 2), можно сделать заключение, что протонодонорные, кислотные свойства групп OD возрастают в последовательности CH_3OD — D_2O — поверхностные группы OD пористого стекла. Поскольку, следовательно, атом водорода поверхностных групп OH пористого стекла более протонизирован, чем атом водорода OH групп метилового спирта, можно сделать предположение, что реакция метилирования пористого стекла [схема (I)] происходит путем отрыва гидроксила у молекулы спирта и атома водорода у поверхностной группы OH с последующим присоединением образовавшегося радикала — CH_3 на место атома водорода поверхностной гидроксильной группы.

Таблица 2

	В ацетофеноне (*см*$^{-1}$)	В пиридине (*см*$^{-1}$)
Смещение полосы OD при растворении CH_3OD по сравнению с полосой OD в парах CH_3OD [23,24]	116	220
Смещение полосы OD при растворении D_2O по сравнению с полосой паров D_2O [23]	152	265
Смещение полосы поверхностных групп OD при адсорбции ацетофенона и пиридина по сравнению с невозмущенной полосой 2761 *см*$^{-1}$	220	550

Данные, характеризующие смещения полос поглощения органических соединений при адсорбции их на пористом стекле, приведены в табл. 3. Полосы поглощения групп CH адсорбированных бензола, толуола и этилбензола, сравнительно слабо связанных с поверхностью адсорбента, в пределах ошибок совпадают с соответствующими полосами жидких бензола, толуола и этилбензола. Частоты полос групп CH бензальдегида и ацетона при адсорбции повышаются, а частоты групп C = O понижаются. Это объясняется, повидимому, тем, что молекулы бензальдегида и ацетона присоединяются к гидроксильным группам поверхности электроотрицательными атомами кислорода карбонильных групп. Точно так же повыше-

ние частот полос поглощения групп CH метанола и диэтилового эфира можно объяснить тем, что при адсорбции молекулы этих соединений присоединяются к поверхности адсорбента своими электроотрицательными атомами кислорода.

Таблица 3*

Соединение	Интерпретация полос поглощения	Частоты (в $см^{-1}$): Газ (г) раствор ** (р) жидкость (ж)	Частоты (в $см^{-1}$): Адсорбат	Смещения полос (в $см^{-1}$)
Метанол	$—CH_3$	2835 (ж)	2862	+27
	$—CH_3$	2947 (ж)	2965	+18
Фенол	$\gg CH$	3055 (ж)	3058	+3
	$\gg CH$	3094 (ж)	3082	—12
Диэтилэфир	$—C_2H_5$	2782 (г)	2792	+10
	$—C_2H_5$	2995 (г)	2995	0
Ацетон ***	$—CH_3$	2920 (р)	2926	+6
	$—CH_3$	2960 (р)	2967	+7
	$—CH_3$	3008 (р)	3008	0
	$2\nu > C=O$	3417 (р)	3395	—22
Бензальдегид	$\geqslant CH$	2737 (ж)	2752	+15
	$\geqslant CH$	2817 (ж)	2830	+13
	$\gg CH$	3040 (ж)	3045	+5
	$\gg CH$	3065 (ж)	3075	+10
	$> C=O$	1703 (ж)	1697	—6
Хлороформ	$\geq CH$	3028 (ж)	2990	—38
			3044	+16

* Часть данных, приведенных в таблице, уточняет результаты, полученные автором ранее [12].

** Раствор в CCl_4, концентрация 0,2% по объему, толщина слоя раствора 10 *мм*.

*** Данные относятся к адсорбции на дейтерированном пористом стекле.

При адсорбции на пористом стекле, кроме смещений полос поглощения, наблюдается также изменение относительной интенсивности полос CH. Так, например, в парах диэтилового эфира полоса 2782 $см^{-1}$ интенсивнее полосы 2995 $см^{-1}$. При адсорбции первая из этих полос уменьшается по интенсивности и смещается в сторону больших частот. Точно так же полоса 2967 $см^{-1}$ адсорбированного ацетона уменьшается по интенсивности по сравнению с соответствующей полосой раствора ацетона в CCl_4.

В парах хлороформа ($p = 150$ *мм* рт. ст.) в спектре пористого стекла наблюдаются две полосы CH групп 2990 и 3044 $см^{-1}$. При этом интенсивность полосы свободных поверхностных групп OH уменьшается и вместо нее возникают полосы 3350 и 3715 $см^{-1}$ (рис. 8). Вымораживание паров $CHCl_3$ из кюветы приводит к исчезновению полос поглощения 3044, 3350 и 3715 $см^{-1}$ и увеличению интенсивности полосы групп OH. В спектре остается только полоса 2990 $см^{-1}$. Очевидно, в случае адсорбции хлороформа, так же как и в случае адсорбции метанола, воды и аммиака, проявляется наличие двух типов центров адсорбции на поверхности пористого стекла. Один тип — поверхностные группы OH, к которым молекула хлороформа может присоединяться своими электроотрицательными атомами хлора. Таким молекулам хлороформа, повидимому, соответствует полоса групп CH 3044 $см^{-1}$, которая при вымораживании паров хлороформа из кюветы исчезает вместе с полосами возмущенных поверхностных групп OH 3350 и 3715 $см^{-1}$. Связь молекул хлороформа с центрами адсорбции второго типа, не вызывающая возмущения поверхностных групп OH, прочнее

связи с гидроксилами поверхности (вымораживание паров из кюветы ведет к исчезновению только одной полосы 3044 *см*$^{-1}$; полоса 2990 *см*$^{-1}$, не исчезающая при вымораживании паров, принадлежит, повидимому, молекулам хлороформа, связанным с центрами адсорбции второго типа).

Как показал опыт, бензальдегид и диэтилэфир на метилированном пористом стекле не адсорбируются. При адсорбции хлороформа на метилированном пористом стекле в спектре появляется полоса 3030 *см*$^{-1}$ CH групп адсорбированного хлороформа, быстро исчезающая при вымораживании паров из кюветы. В парах пиридина в спектре метилированного пористого стекла появляются полосы CH адсорбированного пиридина. Положение этих полос трудно определить вследствие наложения полос CH эфирных групп поверхности адсорбента.

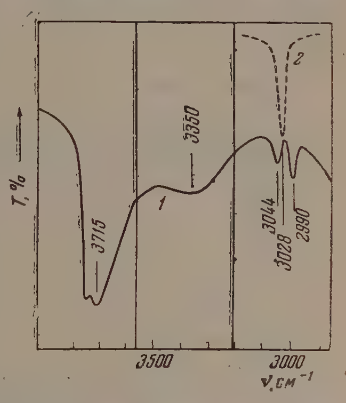


Рис. 8. *1* — пористое стекло в парах $CHCl_3$, $d = 0{,}5$ *мм*; *2* — $CHCl_3$, жидкость, $d = 0{,}01$ *мм*

Автор выражет глубокую благодарность своему учителю А. Н. Теренину, под непосредственным руководством которого была выполнена работа, а также В. А. Никитину, принимавшему участие в обсуждении работы.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлено полное метилирование пористого стекла, т. е. замещение всех поверхностных групп OH на эфирные группы OCH_3. Сравнение опытов по адсорбции на обычном, дейтерированном и метилированном образцах пористого стекла позволило получить ряд новых данных о характере адсорбции различных соединений на пористом стекле.

2. Доказано существование на поверхности пористого стекла двух типов центров адсорбции. Первый тип — поверхностные группы OH с сильно протонизированным атомом водорода. Центрами адсорбции второго типа служат, возможно, валентно-ненасыщенные атомы кремния на поверхности пористого стекла.

3. Молекулы воды при малых относительных давлениях паров адсорбируются на центрах адсорбции второго типа. При высоких относительных давлениях они могут присоединяться и к поверхностным группам OH. Силы взаимодействия молекул воды с поверхностными группами OH по характеру и величине такого же порядка, как и силы взаимодействия молекул воды в жидкой фазе и значительно меньше сил взаимодействия молекул воды с центрами адсорбции второго типа.

4. Взаимодействие поверхностных групп OH с адсорбированными молекулами приводит, с одной стороны, к смещению и изменению интенсивностей полос поглощения адсорбированных соединений, и, с другой стороны, к смещению и значительному расширению полосы поглощения поверхностных групп OH по сравнению с полосой поглощения невозмущенных поверхностных групп. Величина смещения этой полосы растет с увеличением протоноакцепторных (основных) свойств адсорбированных соединений.

Поступила
15. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Уч. зап. ЛГУ, № 17, 149, 1937; Уч. зап. ЛГУ, сер. физ., № 38, 26, 1939; Вестник ЛГУ, № 1, 13, 1946.
2. А. Н. Теренин, Вестник ЛГУ, № 11, 143, 1953.
3. А. Н. Теренин, Журн. физ. химии, 14, 1362, 1940.

4. Л. Н. Курбатов, Г. Г. Неуймин, ДАН 68, 341, 1949.
5. Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, 66, 885, 1949.
6. Н. Г. Ярославский, Вестник ЛГУ, № 3, 55, 1950.
7. Н. Г. Ярославский, Журн. физ. химии, 24, 68, 1950.
8. Н. Г. Ярославский, А. В. Карякин, ДАН, 85, 1103, 1952.
9. Н. Г. Ярославский, Труды Конференции АН СССР по методам исследо вания структуры высокодисперсных и пористых веществ, Изд-во АН СССР, 1953 стр. 153.
10. В. Н. Филимонов, Исследование взаимодействия молекул с электроно акцепторными катализирующими агентами методом инфракрасных спектров по глощения, Диссертация, ЛГУ, 1955.
11. О. С. Молчанова, И. В. Гребенщиков, Журн. общ. химии, 12, 588 1942; О. С. Молчанова, Природа, № 4, 47, 1947.
12. А. Н. Сидоров, ДАН, 95, 1235, 1954.
13. A. N. Terenin, Mikrochim. Acta, No 2/3, 467, 1955.
14. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, А. В. Карякин, Журн. физ химии, 30, 117, 1956.
15. A. Chevet, Journ. de phys. et la rad., 14, 493, 1953.
16. G. C. Pimentel, C. W. Garland, G. Jura, Journ. Amer. Chem Soc., 75, 803, 1953.
17. J. E. Mapes, R. P. Eischens, Journ. Phys. Chem. 58, 1059, 1954.
18. R. O. French, M. E. Wadsworth, M. A. Cook, I. B. Cutler Journ. Phys. Chem., 58, 805, 1954.
19. T. Yoshino, Journ. Chem. Phys., 23, 1564, 1955.
20. D. J. C. Yates, N. Sheppard, C. L. Angell, Journ. Chem. Phys. 23, 1980, 1955.
21. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis, Journ. Chem Phys., 22, 1786, 1954.
22. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль, К. Д Щербакова, ДАН, 70, 441, 1950.
23. W. Gordy, S. C. Stanford, Journ. Chem. Phys., 9, 204, 1941, W. Gordy, Journ. Chem. Phys., 9, 215, 1941.
24. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, Москва, 1949.

О МЕХАНИЗМЕ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА ИОДИСТЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

И. А. Акимов

Сенсибилизирующее действие органических красителей на фотовольтаический эффект неорганических полупроводников на электродах в растворе впервые было установлено Риголло [1] еще в конце прошлого столетия. Значительно позже изучение сенсибилизации фотоэффекта было использовано как один из методов исследования механизма оптической сенсибилизации фотографических эмульсий. Так, сенсибилизация красителями фотовольтаического эффекта на элементах с бромистосеребряными электродами наблюдалась Шеппардом с сотр. [2]. Наблюдения находились в хорошем согласии с результатами по сенсибилизации фотолиза бромистого серебра*.

Сенсибилизация красителями фотопроводимости бромистого серебра на воздухе впервые была установлена Камеяма с сотр. [4]. Исследование проводилось на окрашенных красителями фотосопротивлениях AgBr, полученных вплавлением соли между стеклянными пластинками. Однако выбор «плавленых» слоев в качестве адсорбента для изучения явления сенсибилизации фотоэффекта следует признать неудачным. Краситель, адсорбируясь на гладкой внешней поверхности такого слоя, будет образовывать непрерывную коллоидную пленку, и явление фотопроводимости [5] в такой пленке может быть ошибочно принято за эффект сенсибилизации бромистого серебра.

В последнее время Вест и Карролл [6] исследовали явление сенсибилизации фотопроводимости галоидносеребряных желатиновых эмульсий красителями. Авторы установили существование тесного параллелизма между спектральным распределением фотографической и фотоэлектрической чувствительности сенсибилизированных эмульсий. Было обнаружено явление супер- и антисенсибилизации фотопроводимости, заключавшееся в том, что некоторые красители, добавленные к сенсибилизированной эмульсии, значительно увеличивали или уменьшали фотоэлектрическую и фотографическую чувствительность в области сенсибилизации.

Однако интерпретация результатов этих опытов встречает затруднения. Нужно отметить, что природа фототоков в эмульсии, в которой фотоэлектрически чувствительные микрокристаллы галоидного серебра взвешены в желатине, обладающей электролитической проводимостью, еще не имеет надлежащего объяснения. Изучение фотоэлектрических процессов в такой системе осложняется наложением электрохимических и электроколлоидных процессов, имеющих место в эмульсии при наложенном электрическом поле. Кроме того, используя эмульсионные слои для исследования фотоэффекта, приходится иметь дело с кристаллами галоидного серебра, которые всегда содержат примеси. Эти примеси, создающиеся в кристаллах в процессе изготовления фотографической эмульсии, значительно изме-

* Следует отметить, что Ноддак с сотрудниками [3], изучавшие фотовольтаический эффект на бромистосеребряных электродах, окрашенных пинацианолом, не обнаружили эффекта сенсибилизации.

няют фотоэлектрические свойства галоидносеребряных кристалло
Естественно предположить, что такие изменения будут оказывать влиян
на явление сенсибилизации фотоэффекта галоидного серебра красителям
а значит, и осложнять изучение этого явления*.

Описанные исследования послужили основанием для предположени
что первичным этапом в процессе оптической сенсибилизации являет
появление свободного электрона в кристалле галоидного серебра в резул
тате поглощения кванта света адсорбированной молекулой красител
Однако механизм явления остался невыясненным, так как указанн
опыты не позволяют сделать выбора между двумя возможными путям
протекания процесса. С теорией, принимающей отрыв электрона от погл
тившей квант света молекулы красителя и передачу его кристаллу [8, 3
конкурирует теория, согласно которой молекула передает в кристалл
электрон, а энергию возбуждения, и под действием этой энергии в криста
ле освобождается электрон [9—11, 6].

В более простых и чистых условиях эксперимента (отсутствие раство
электролита и желатиновой среды) сенсибилизация фотоэффекта в пол
проводниках красителями была установлена Е. К. Пуцейко и А. Н. Те
ниным [12]. Используя метод конденсатора в вакуумных условиях, ав
ры обнаружили и исследовали сенсибилизацию фотоэффекта в порошк
образных слоях ZnO, TlJ, TlCl и PbJ_2 при окрашивании их раствора
красителей. Опыты с влиянием внешних воздействий (температура, по
светка, вакуум и др.) обнаружили сильную зависимость сенсибилизац
от поверхностного электронного состояния полупроводника. Поз
А. Г. Гольдман и И. А. Акимов [13] установили сенсибилизацию крас
телями фотопроводимости на сублимированных слоях иодистого сереб
Исключительно важными являются опыты, обнаружившие резкое вли
ние адсорбции некоторых газов и паров на собственный и сенсибилизи
ванный фотоэффект ZnO [14], TlJ и AgJ [15]. Эти экспериментальные фа
ты позволили предположить, что механизм сенсибилизации заключает
в освобождении электрона из поверхностной ловушки полупроводни
под действием энергии, поглощенной адсорбированной молекулой крас
теля.

Недавно Амслер [16] наблюдал сенсибилизацию фотоэффекта в б
мистом серебре красителями на бромистосеребряных фотоэлементах
запирающим слоем.

В настоящей работе были изучены некоторые особенности сенсибил
зации фотоэффекта в галогенидах серебра и таллия.

МЕТОДИКА

Объектами исследования служили тонкие слои (от 10^{-5} до 10^{-2} с
галогенидов серебра и таллия, полученные различными способам
а) испарением в вакууме на стеклянные или кварцевые пластинки; б) впла
лением соли между кварцевыми пластинками; в) галогенированием то
ких слоев серебра в парах или водных растворах галогена; г) прессов
нием порошков.

В отличие от галогенидов таллия внутренний фотоэффект в галоген
дах серебра невелик и обнаруживает значительную инерционност
поэтому измерение фототоков проводилось методом фотопроводимос
при постоянном освещении. С целью понижения влияния фотохимич
ского разложения этих солей измерение фототоков проводилось при н
ких уровнях монохроматического освещения. В этих условиях фотото
лежали в пределах 10^{-10} — 10^{-13} А и измерялись при помощи усилите
постоянного тока в пределах линейного участка амплитудной характ
ристики усилителя. Спектральное распределение фотоэффекта в сло

* В [7] было показано, что свойства желатины оказывают сильное влияние
восприимчивость фотографических эмульсий к оптической сенсибилизации.

измерялось при помощи двойного кварцевого монохроматора Хильгера — Мюллера в области от 260 mμ до 1000 mμ (чистота спектра 1—5 mμ). Источниками света служили лампа накаливания и криптоновая лампа сверхвысокого давления со сплошным спектром излучения. Спектральные кривые фототоков в слоях относились к единице падающей энергии. Установка позволяла изучать фотоэффект как на воздухе, так и в вакууме или в присутствии некоторых газов. Спектры поглощения измерялись на кварцевом фотоэлектрическом спектрофотометре Бекмана. В качестве сенсибилизаторов было испытано около 40 органических красителей с основными и кислотными свойствами, принадлежащих к различным классам. Адсорбция красителей на полупроводниковых слоях производилась из спиртовых растворов определенной концентрации (от 10^{-5} до 10^{-3} *моль/л*), для чего образец помещался в раствор на определенное время, а затем промывался в спирте и тщательно просушивался.

СПЕКТРЫ СОБСТВЕННОЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

Рассмотрение литературных данных [17] показывает, что спектральное распределение фототока и спектр поглощения галогенидов серебра и таллия зависят от способа изготовления слоев. Поэтому в первую очередь были измерены спектры поглощения и фотоэффекта исследуемых нами неокрашенных слоев. Эти измерения показали большое различие в спектрах для слоев, полученных различными способами. На рис. 1 приведены спектральные кривые фототока в слоях галогенидов серебра и таллия. Например, у плавленых слоев бромистого серебра и таллия длинноволновая граница поглощения и фотоэффекта смещена в сторону длинных волн по отношению к поглощению и фотоэффекту испаренных слоев. В отличие от этого, у испаренных слоев иодистого серебра и таллия селективный максимум поглощения и фотоэффекта, расположенный на краю собственного поглощения, выражен более резко, чем у плавленых слоев. Кривые, приведенные на рис. 1, относятся к слоям одинаковой толщины (10^{-4} *см*).

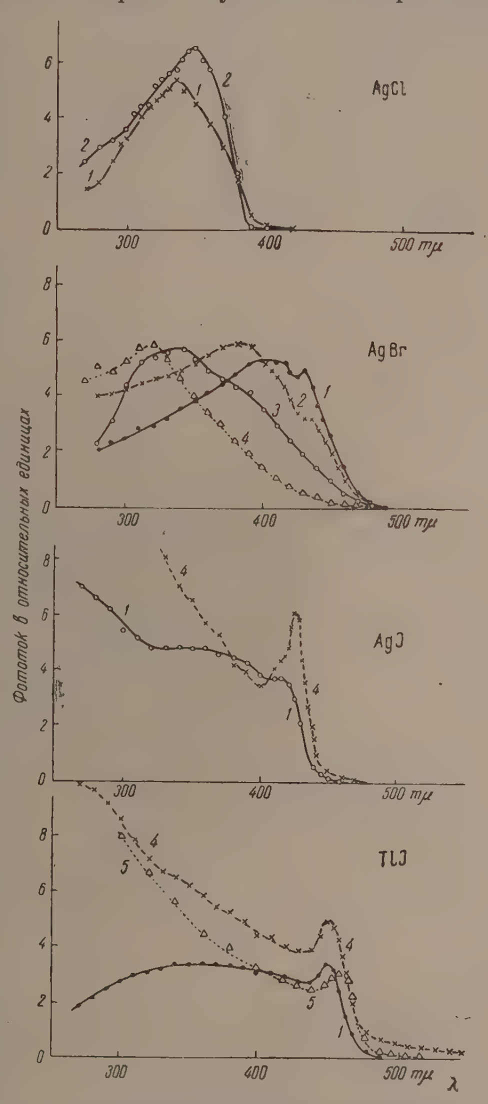


Рис. 1. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в галогенидах серебра и таллия. *1*, *2* — плавленые слои, *3* — бромированное серебро, *4* — испаренный слой, *5* — порошкообразный слой

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОЭФФЕКТА КРАСИТЕЛЯМИ

Обнаружение эффекта сенсибилизации проводилось по измерени[ю] спектральных кривых фототока в фотосопротивлениях до и после окра шивания.

Проведенные нами ранее опыты показали, что органические краси тели, адсорбированные на слои AgJ, делают чувствительной их фотопро водимость к действию видимого света, поглощаемого красителем [13] Из 42 исследованных красителей 24 красителя оказывали сенсиби лизирующее действие на фотоэффект в AgJ. Положения максимумов сен сибилизации фотоэффекта в слоях AgJ, окрашенных этими красителями

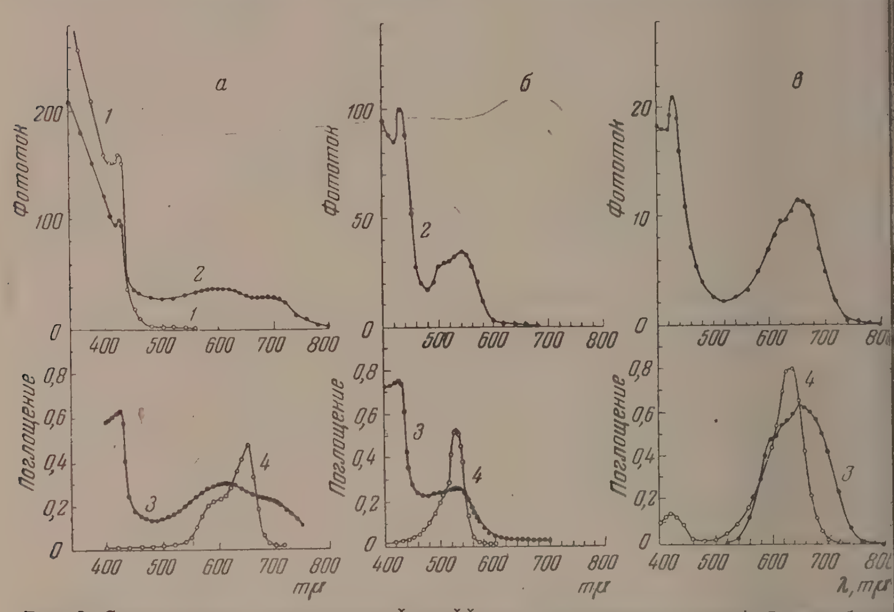


Рис. 2. Спектральное распределение фотоэффекта и поглощения слоев AgJ, сенсибили зированных красителями: *1* — фотоэффект до окрашивания, *2* — фотоэффект посл[е] окрашивания, *а* — метиленовым голубым, *б* — иодэозином *в* — метиленовым зеле ным. *3* — поглощение окрашенного слоя AgJ, *4* — поглощение спиртового раствор[а] красителя

даны в таблице, а на рис. 2 приведены спектральные кривые фототока дл[я] слоев AgJ до (кривые *1*) и после окрашивания (кривые *2*) некоторыми кра сителями. Кроме того, на рисунке приведены спектры поглощения эти[х] красителей в адсорбированном состоянии на AgJ (кривые *3*) и спектры по глощения спиртовых растворов красителей (кривые *4*), из которых произ водилось окрашивание. Как видно из рисунка, после окрашивания [в] спектральном распределении фотоэффекта появляются новые максимум[ы] в области поглощения красителя.

Характерно, что в число 24 красителей, сенсибилизирующих фотоэф фект в AgJ, входят не только фотографические сенсибилизаторы, но [и] десенсибилизаторы. Красители, которые согласно литературным данны[м] не оказывают влияния на фотографическую чувствительность эмульсий не являлись и сенсибилизаторами фотоэффекта в AgJ.

Отметим, что аналогичное соответствие между сенсибилизирующим действием красителей на фотографическую чувствительность и фотоэф фект эмульсий наблюдалось в опытах Веста и Карролла [6].

Сенсибилизация наблюдалась на порошкообразных, плавленых слоях AgJ и слоях иодированного серебра. Но особенно значительным эффектом был на испаренных слоях, обладающих высоко развитой поверхностью.

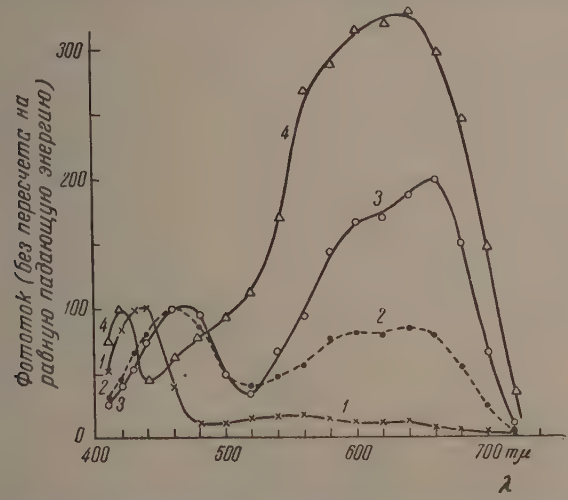


Рис. 3. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в «плавленых» слоях: *1* — AgBr; *2* и *3* — AgBr : AgJ = 90 : 10; *4* — AgJ, окрашенных метиленовым голубым

Сенсибилизированный фотоэффект в этих слоях достигал 50—70% от собственной чувствительности полупроводника.

В отличие от иодистого серебра слои бромистого серебра, полученные самыми различными способами, при окрашивании теми же красителями не обнаруживают сенсибилизированного фотоэффекта.

Краситель	Положение максимума сенсибилизации фотоэффекта в AgJ (mμ)	Краситель	Положение максимума сенсибилизации фотоэффекта в AgJ (mμ)
Эритрозин	540	Ализарин	Нет
Эозин	520	Кармин	»
Иодэозин	540	Индиго кармин	»
Флуоресцеин	500	Орцеин	»
Родамин В экстра	560	Эозин метиленовый голубой	»
Малахитовый зеленый	620	Метил красный	»
Фуксин основной	560	Сафранин	500—520
Фуксин кислый	Нет	Феносафранин	Нет
Кристаллический фиолетовый	480, 560	Шарлах красный	»
		Фенол красный	»
Метиленовый фиолетовый	540	Бромфенол голубой	600
Метиленовый зеленый	650	Диметиламидоазобензол	540
Гематоксилин	Нет	Пинацианол	560, 620
Метиленовый голубой	640	№ 20 НИКФИ	590
Тионин	640	№ 103 НИКФИ	630
Метиловый зеленый	660	№ 167 НИКФИ	Нет
Нейтральный красный	480, 540	№ 304 НИКФИ	540, 590
Хризоидин	Нет	№ 924 НИКФИ	600
Бисмарк коричневый	520	Хлорофилл	Нет
Метиленовый оранжевый	Нет	Фталоцианин магния	»
Тропеолин 00	»	Нафтоловый зеленый	»
Конго красный	540		

Весьма показательно, что подобные эффекты были установлены ранее Е. К. Пуцейко и А. Н. Терениным для галогенидов таллия [12]. Иодистый таллий обнаруживает значительную сенсибилизацию фотоэффекта красителями, тогда как бромистый таллий сенсибилизированным фотоэффектом не обладает.

Значительный интерес представляют результаты опытов по сенсибилизации смешанных кристаллов AgBr — AgJ. На рис. 3 для примера приведены спектральные кривые фототока в слоях с различным составом твердой фазы, окрашенных метиленовым голубым. Эти результаты показывают, что введение добавок иодистого серебра в бромистосеребряные кристаллы значительно увеличивает эффективность сенсибилизации фотоэффекта в этих слоях красителями. Как показали Дикинсон [18], Ю. Н. Гороховский и Е. И. Ожерельева [19], введение добавок иодистого серебра в бромистосеребряные эмульсии улучшает сенсибилизируемость фотографической чувствительности их красителями. Таким образом наши результаты находятся в полном согласии с результатами этих авторов.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА AgJ И TlJ

Спектры поглощения красителей в адсорбированном состоянии на кристаллах галогенидов серебра и таллия [6, 12, 19, 20], в отличие от спектров поглощения растворов красителей, изучены очень мало. Причиной этого является трудность измерения поглощения света в мутных и сильно рассеивающих слоях адсорбентов. Следует отметить, что многие авторы проводили исследование спектров поглощения адсорбированных красителей на фотографических эмульсионных слоях. Однако присутствие желатины в эмульсии значительно осложняет измерения, так как она является рассеивающей средой. Кроме того, желатина является хорошим адсорбентом для красителей.

Применение тонких слоев ($\approx 10^{-5}$ *см*) галогенидов серебра и таллия, полученных испарением в вакууме, позволило нам изучить спектры поглощения адсорбированных красителей в тех же условиях, в каких изучалась сенсибилизация фотоэффекта.

Измерения показали, что полоса поглощения красителя при адсорбции на галогенидах серебра и таллия значительно расширяется, а максимум поглощения смещается в сторону длинных волн на 20—60 mμ относительно максимума поглощения раствора красителя, из которого производилось окрашивание. На рис. 4 приведены спектры поглощения и спектральные кривые сенсибилизированного фотоэффекта в TlJ для четырех типичных фотографических сенсибилизаторов* при концентрации 10^{-4} *моль/л* в исходном растворе. В левой части рисунка даны спектральные кривые фотоэффекта неокрашенных (кривые *1*), а затем окрашенных фотосопротивлений TlJ (кривые *2*). В правой части рисунка приведены спектральные кривые дополнительной фотоэлектрической чувствительности TlJ, появляющейся в результате окрашивания (кривые *3*), вычисленные как разность между соответствующими ординатами кривых *2* и *1*. На этом же рисунке даны спектры поглощения красителей в адсорбированном состоянии на слоях TlJ (кривые *4*) и в спиртовых растворах (кривые *5*). Сравнение спектров поглощения красителей в растворе и адсорбированном состоянии на TlJ показывает, что адсорбция приводит к сильному смещению полос поглощения в сторону длинных волн, которое достигает 40—60 mμ. В то же время форма кривых поглощения в адсорбированном состоянии на TlJ близка к форме спектральных кривых сенсибилизированной фотоэлектрической чувствительности, и положения соответствующих максимумов поглощения и фотоэффекта достаточно точно совпадают.

* Автор выражает свою искреннюю признательность И. И. Левкоеву за любезно предоставленные красители.

Эти результаты свидетельствуют о том, что смещение максимума сенсибилизации в красную часть спектра относительно максимума поглощения раствора красителя воспроизводит смещение в спектре поглощения, обусловленное, очевидно, влиянием адсорбции на краситель.

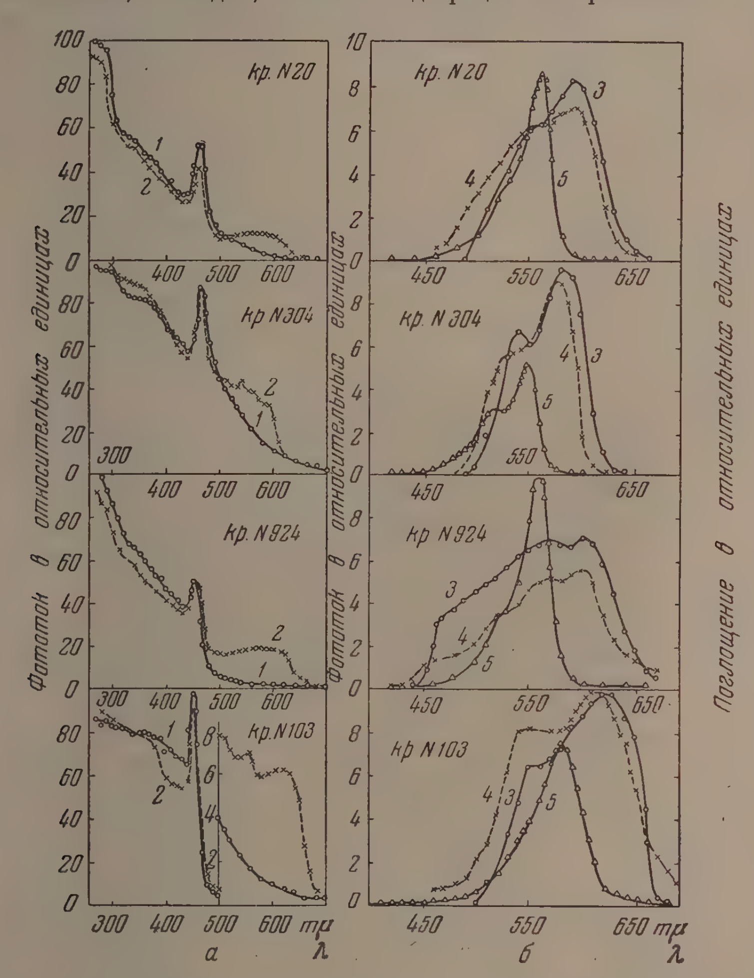


Рис. 4. Спектральное распределение фотоэффекта и поглощения слоев TlJ, сенсибилизированных красителями: *1* — фотоэффект до окрашивания, *2* — фотоэффект после окрашивания, *3* — дополнительная фотоэлектрическая чувствительность, *4* — поглощение красителя в адсорбированном состоянии на TlJ, *5* — поглощение спиртового раствора красителя

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОЭФФЕКТА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КРАСИТЕЛЯ

Исследование проводилось путем последовательного определения серии спектров фотоэффекта на одном и том же фотосопротивлении после окрашивания его в растворах красителя все возрастающей концентрации. Концентрации красителя в растворе этилового спирта изменялись от 10^{-6} до 10^{-3} *моль/л*. Эти концентрации соответствуют применяемым в фотографии концентрациям растворов красителей при оптической сенсибилизации.

Опыты показали, что при увеличении концентрации красителя сенсибилизированный фотоэффект вначале возрастает, достигает максимума, после чего начинает падать. Оптимальная сенсибилизация наблюдается при окрашивании фотосопротивлений в растворах красителей концентрации 10^{-4} *моль/л*. С увеличением концентрации красителя изменяется не только величина сенсибилизированного фотоэффекта, но и форма спектрального распределения.

На рис. 5 приведены спектральные кривые, характеризующие дополнительную фотоэлектрическую чувствительность TlJ в результате окрашивания в растворах красителя № 20 НИКФИ различной концентрации. При

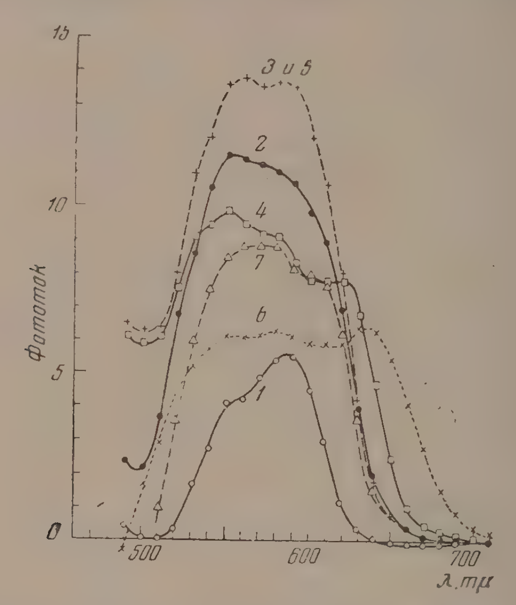


Рис. 5. Спектральное распределение сенсибилизированного фотоэффекта в слое TlJ, окрашенном спиртовым раствором красителя № 20 различной концентрации: *1* — концентрация 10^{-6} *моль/л*; *2*—концентрация 10^{-5} *моль/л*; *3*—слой промыт; *4* — концентрация 10^{-4} *моль/л*; *5* — слой промыт; *6* — концентрация 10^{-3} *моль/л*; *7* —слой промыт

окрашивании фотосопротивлений в растворах концентрации 10^{-6} *моль/л* наблюдается только одна узкая полоса сенсибилизированного фотоэффекта с максимумом у 590 mμ. С увеличением концентрации красителя все ярче выступает второй максимум у 540 mμ, который затем становится более значительным, чем длинноволновый. При высоких концентрациях порядка 10^{-3} *моль/л* вся спектральная кривая фототока опускается вниз, а полоса сенсибилизации несколько расширяется в сторону длинных волн.

На рис. 6 даны спектры поглощения этого же красителя, адсорбированного из растворов тех же концентраций на слое TlJ. Как видно из этого рисунка, спектральные кривые поглощения красителя, адсорбированного на слое TlJ из растворов малой концентрации, имеют один максимум у 590 mμ, что соответствует молекулярно-дисперсному состоянию адсорбированного красителя. Адсорбция на слое TlJ бóльших количеств красителя приводит к значительному увеличению поглощения в коротковолновой части спектра, что связано, очевидно, с появлением димеров красителя, имеющих максимум поглощения у 540 mμ. Эти результаты

показывают, что изменение формы спектральных кривых сенсибилизированного фотоэффекта при увеличении концентрации красителя связано с изменением агрегированного состояния адсорбированного красителя. Кроме того, при высоких концентрациях красителя большие искажения в спектральном распределении фотоэффекта вызывает светофильтровое действие красителя, так как значительная часть света поглощается верхними слоями адсорбированного красителя, слабо связанными с адсорбентом — полупроводником. Как видно из рис. 5 и 6, промывание в спирте окрашенных фотосопротивлений TlJ во всех случаях приводило к увеличению фотоэффекта в области сенсибилизации, несмотря на то, что поглощение красителя в результате такой промывки значительно уменьшалось. Естественно, что фильтровое действие красителя особенно сильно проявляется в области максимумов полос поглощения красителя.

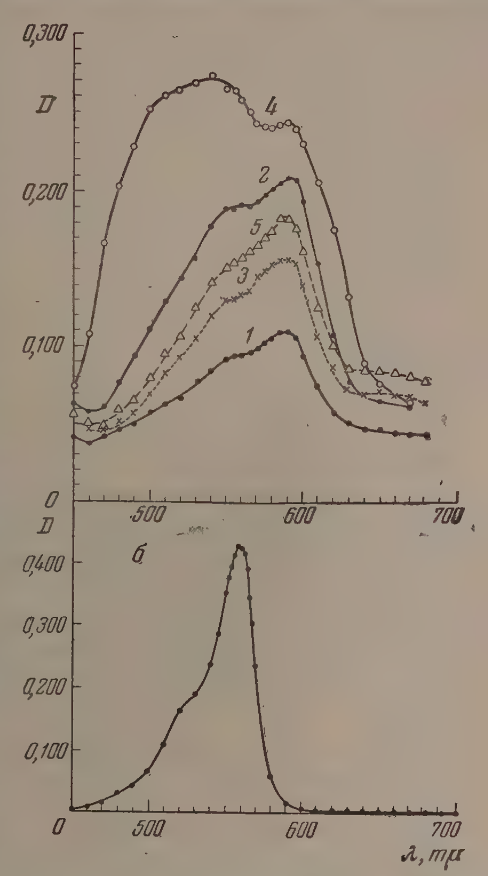


Рис. 6. Спектры поглощения красителя № 20: *а* — в адсорбированном состоянии на TlJ, *б*—в спиртовом растворе. Краситель № 20, адсорбированный на TlJ : *1* — концентрация 10^{-5} *моль/л*; *2* — концентрация 10^{-4} *моль л*; *3* — слой промыт; *4*—концентрация 10^{-3} *моль/л*; *5* — слой промыт

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ИОДА НА СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЙ КРАСИТЕЛЯМИ ФОТОЭФФЕКТ В AgJ и TlJ

Многочисленные опыты показали, что эффективность сенсибилизации фотоэффекта красителями находится в прямой зависимости от величины собственной фотоэлектрической чувствительности полупроводника. Наиболее ярко этот эффект обнаруживается в опытах с фотосопротивлениями иодистого серебра и таллия, полученными испарением в вакууме, среди которых имеются образцы с различной собственной фотоэлектрической чувствительностью. Характерно, что слои с высокой собственной фотоэлектрической чувствительностью обнаруживают после окрашивания высокую сенсибилизированную фотоэлектрическую чувствительность, тогда как слои с низкой чувствительностью сенсибилизируются слабо.

Собственный фотоэффект в AgJ и TlJ, в свою очередь, показал большую чувствительность к присутствию паров иода [15]. Впуск паров иода до давления 0,01—0,1 *мм* рт. ст. на фотосопротивления иодистого серебра и таллия в вакуумных условиях за несколько минут увеличивает их фотоэлектрическую чувствительность на два-три порядка. Одновременно с увеличением фотоэффекта в области собственного поглощения полупроводника появляется новая широкая полоса поглощения и фотоэффекта с максимумом у 450—460 mμ для AgJ и у 480—500 mμ для TlJ, причем

длинноволновая граница фотоэффекта перемещается в красную и даже близкую инфракрасную область.

Далее было показано, что адсорбция паров иода на окрашенные фотосопротивления иодистого серебра и таллия приводит к увеличению как собственной, так и сенсибилизированной красителями фотоэлектрической чувствительности. На рис. 7 приведены спектральные кривые фототока в слое иодистого таллия, подвергавшемся различным обработкам. Кривая *1* относится к чистому слою TlJ, кривая *2* воспроизводит спектральное распределение фототока в том же слое после окрашивания метиленовым голубым. Кривая *3* получена после обработки окрашенного слоя парами иода. Показательно, что после пребывания слоя в парах иода фотоэффект увеличился не только в области собственного поглощения и поглощения адсорбированного иода, но и в области поглощения красителя. При удалении адсорбированного иода фотоэффект обратимо уменьшается. Обработка парами иода слоев AgJ и TlJ с низкой собственной фотоэлектрической чувствительностью, которые при окрашивании не обнаруживают эффекта сенсибилизации, быстро увеличивает как собственный, так и сенсибилизированный фотоэффект.

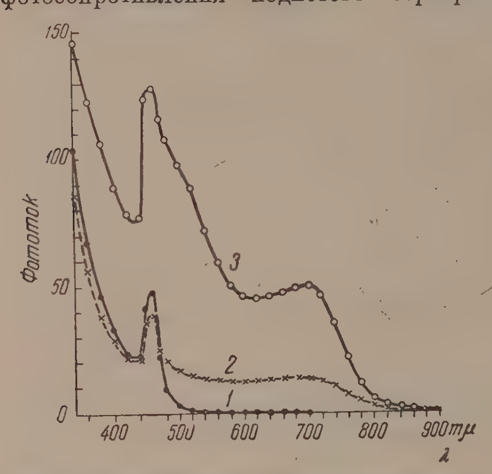


Рис. 7. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в слое TlJ: *1* — до окрашивания, *2* — после окрашивания метиленовым голубым, *3* — после обработки окрашенного слоя парами иода

Наши попытки сенсибилизировать красителями фотоэффект в слоях иодистого серебра с избытком серебра не привели к положительным результатам.

О МЕХАНИЗМЕ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОЭФФЕКТА в AgJ и TlJ

Для выяснения механизма сенсибилизации фотоэффекта представляют интерес следующие экспериментальные факты. Адсорбция паров иода на AgJ и TlJ увеличивает на два-три порядка их фотоэлектрическую чувствительность в области собственного поглощения кристаллов. При этом характер фотоэффекта из смешанного становится «дырочным». Одновременно появляется широкая полоса фотоэффекта и поглощения с максимумом у 450—500 mμ и длинноволновая граница фотоэффекта перемещается в красную область. Носителями фототока в этой полосе являются электроны. Адсорбция паров иода на окрашенные слои приводит к увеличению как собственной, так и сенсибилизированной красителями фотоэлектрической чувствительности.

Эти результаты для AgJ (или TlJ) можно трактовать при помощи следующей энергетической схемы (рис. 8). Фотопроводимость в области собственного поглощения полупроводника обязана переходу электронов из основной зоны (*1*) в зону проводимости (*2*). При этом фототок создается движением электронов в зоне проводимости и движением «дырок» в основной зоне в соответствии с наблюдаемым на опыте смешанным характером фотопроводимости.

Молекулы иода, обладающие большим сродством к электрону (для газообразных молекул иода $E_{J_2} = 1{,}8 - 2{,}37$ eV [21]), при адсорбции на AgJ создают локальные акцепторные уровни электронов (*3*). Захват фотоэлектро-

нов этими ловушками приводит к увеличению времени жизни «дырок» в основной зоне и тем самым — к увеличению фотопроводимости.

Появляющаяся при адсорбции паров иода полоса фотоэффекта с максимумом у 450—500 mμ совпадает с полосой поглощения адсорбированных молекул иода. Таким образом адсорбированная молекула иода способна вызывать в области своего спектра поглощения, подобно молекулам красителей, эффект сенсибилизации фотоэффекта в AgJ и TlJ. Тот факт, что простая двухатомная молекула иода, обладающая одной степенью свободы колебательной энергии, оказывает сенсибилизирующее действие, сравнимое с эффективностью сенсибилизации сложных молекул красителей, ставит под сомнение предположение о необходимости участия запаса энергии многих колебательных степеней свободы в акте сенсибилизации [10].

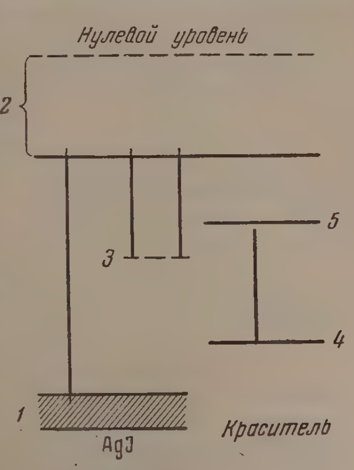


Рис. 8. Схема энергетических уровней электронов в AgJ и красителе: *1* — заполненная зона AgJ; *2* — зона проводимости; *3* — уровни J_2^e; *4* — уровень основного состояния молекулы красителя; *5* — уровень возбужденного состояния

Механизм сенсибилизации может быть истолкован следующим образом. На рис. 8 дана схема взаимного расположения электронных энергетических уровней в AgJ и красителе. На этой схеме уровни основного и возбужденного состояний красителя расположены, в соответствии с данными Мотта [11], значительно ниже зоны проводимости AgJ. При таком расположении энергетических уровней невозможна передача электрона от красителя к кристаллу, и процесс сенсибилизации фотоэффекта может происходить только путем передачи энергии от поглотившей квант света молекулы красителя кристаллу с последующим освобождением электрона в полупроводнике под действием этой энергии. Освобождение электронов, по мнению Мотта, происходит не из основной зоны, а с каких-либо локальных уровней, принадлежащих нарушениям кристалла. Мы считаем, что процесс сенсибилизации фотоэффекта в AgJ и TlJ, повидимому, происходит путем передачи поглощенной световой энергии от молекулы красителя поверхностным локальным уровням *3* (рис. 8), с которых происходит освобождение электронов в зону проводимости кристалла. Эти поверхностные локальные уровни в AgJ и TlJ образуются адсорбированными молекулами иода с прилипшими к ним электронами. Энергия кванта, света, поглощаемого молекулой красителя, повидимому, вполне достаточна для перевода электрона с уровня *3* в зону проводимости AgJ. Эта модель механизма сенсибилизации фотоэффекта в AgJ и TlJ красителями находится в согласии с ранее предложенной Е. К. Пуцейко [14] моделью механизма сенсибилизации фотоэффекта в окиси цинка.

В заключение приношу глубокую благодарность А. Н. Теренину и Е. К. Пуцейко за руководство настоящей работой и постоянный интерес к ней.

ВЫВОДЫ

1. Изучены спектры поглощения и фотопроводимости неокрашенных и окрашенных слоев галогенидов серебра и таллия.

2. Обнаружено значительное различие в спектральном распределении фотоэффекта для слоев, изготовленных различными способами.

3. Изучено сенсибилизирующее действие 42 органических красителей, принадлежащих к различным классам, на фотоэффект галогенидов серебра

и таллия. Многие из этих красителей вызывают значительную сенсиби лизацию фотоэффекта в AgJ и TlJ, тогда как в AgBr не наблюдается сен сибилизации фотоэффекта. Добавление AgJ (10 мол. %) к AgBr значитель но повышает сенсибилизацию фотоэффекта в слоях.

4. Найдено, что спектральное распределение фотоэффекта в област сенсибилизации соответствует спектру поглощения адсорбированног красителя.

5. Показано, что изменение величины и формы спектрального распре деления сенсибилизированного фотоэффекта при увеличении концентра ции красителя связано с изменением агрегированного состояния адсорби рованного красителя, а также с фильтрующим действием красителя

6. Найдено, что адсорбция паров иода на окрашенные слои AgJ и Tl приводит к значительному увеличению как собственного, так и сенсибили зированного фотоэффекта.

7. Полученные данные позволяют предположить, что процесс сенсиби лизации фотоэффекта в AgJ и TlJ красителями происходит путем освобож дения электронов с локальных поверхностных уровней, образованны адсорбированными молекулами иода, под действием энергии, поглоща емой молекулами красителя.

Поступила
15.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Rigollot, C. R., 116, 878, 1893; Journ. physique, 6, 520, 1897. Ann. de l' Université de Lyon, 1897.
2. S. Sheppard, W. Vanselow, G. Happ, Journ. Phys. Chem., 4 411, 1940.
3. W. Noddack, G. Eckert, H. Meier, Zs. Elektrochem., 56, 735, 195
4. N. Kameyama, T. Fukamoto, Journ. Soc. Chem. Ind. (Japan), 42, 24 1939; N. Kameyama, K. Mizuta, Journ. Soc. Chem. Ind. (Japan), 4 426, 1939.
5. А. Т. Вартанян Журн. физ. химии, 20, 1065, 1946; 24, 1361, 1950.
6. W. West, B. H. Carroll, Journ. Chem. Phys., 15, 529, 1947; 19, 417, 195 Fund. Mech. Phot. Sens., 99, 162, 1951; Journ. Phys. Chem., 57, 797, 1953.
7. А. Л. Карпова, Ю. Ш. Мошковский, Журн. физ. химии, 28, 174 1954.
8. R. W. Gurney, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), 164, 151, 1938. С. В. Натансон, Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, 23, 1106, 194 W. Dekeyser, W. vande Vorst, C. R., 238, 344, 1954. W. Noddac H. Meier, Zs. Elektrochem., 57, 691, 1953.
9. J. Franck, Zs. f. Phys., 9, 259, 1922. J. Franck, E. Teller, Jour Chem. Phys., 6, 861, 1938.
10. Б. И. Степанов, П. В. Мейкляр, ДАН, 54, 799, 1946, Журн. фи химии, 21, 17, 1947.
11. N. F. Mott, Phot. Journ. (B), 88, 119, 1948.
12. Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, Журн. физ. химии, 23, 676, 194 ДАН, 70, 401, 1950, 90, 1005, 1953.
13. А. Г. Гольдман, И. А. Акимов, Журн. физ. химии, 27, 355, 195
14. Е. К. Пуцейко, ДАН, 91, 1071, 1953.
15. И. А. Акимов, Е. К. Пуцейко, ДАН, 102, 481, 1955.
16. H. Amsler, Zs. Elektrochem., 56, 733, 1952; 57, 801, 1953.
17. R. Hilsch, R. W. Pohl, Zs. f. Phys., 48, 384, 1928. H. Fesefeld Z. Gyulai, Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, mat. phys. Kl, 226, 1929. H. F sefeldt, Zs. f. Phys., 64, 741, 1930; 67, 87, 1931. Б. А. Барщевски ЖЭТФ, 20, 117, 1950, 16, 815, 1956.
18. H. O. Dickinson, Phot. Journ. (B), 90, 142, 1950.
19. Ю. Н. Гороховский, Е. И. Ожерельева, Успехи научной фотографи 3, 119, 1955.
20. С. В. Натансон, Журн. физ. химии, 11, 157, 1938. J. Leerme kers, B. Carroll, C. Staud, Journ. Chem. Phys., 5, 878, 1937; J. Lee merkers, Journ. Chem. Phys., 5, 889, 1937. W. West, B. H. Carrol D. H. Whittomb., Journ. Phys. Chem., 56, 1054, 1952.
21. R. S. Mulliken, J. Am. Chem Soc., 72, 600, 1950.

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ И ГАЗОВ НА ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин

Нами было показано [1], что тонкие слои фталоцианинов с различными центральными атомами металлов способны обратимо взаимодействовать с определенными газообразными молекулами, что проявляется в изменении инфракрасных спектров обоих участников.

Задачей настоящей работы явилось выяснение при помощи фотоэлектрических методов роли центрального атома металла, входящего в состав фталоцианинов при взаимодействии последних с газообразными молекулами. Ранее было показано [2], что фталоцианин Mg, находящийся в молекулярно-дисперсном состоянии на поверхности ZnO, сенсибилизирует фотоэффект этого электронного полупроводника к видимому свету, поглощаемому пигментом. Между тем фталоцианин без металла к эффекту сенсибилизации не приводит. С другой стороны, мы показали большую чувствительность процессов сенсибилизации к адсорбции посторонних паров и газов [3].

В настоящей работе объектами исследования служили фталоцианины, содержащие атомы магния, цинка, меди, железа, кобальта и фталоцианин без металла*, находящиеся в различных формах агрегации: а) микрокристаллические порошки; тонкие слои (5—100 μ), сублимированные в высоком вакууме (10^{-3}—10^{-4} *мм*) на кварцевые или слюдяные подложки, и б) слои, осаженные из концентрированных растворов (ацетона, пиридина) на различные подложки (слюда, кварц, стекло). Кроме того, исследованию подвергались тонкие порошкообразные слои окиси цинка с теми же пигментами, адсорбированными из растворов в ацетоне, эфире и этаноле малых концентраций (10^{-3}—10^{-5} *моль/л*), которые обеспечивали молекулярную дисперсность пигмента.

Определение фотоэлектрической чувствительности этих объектов проводилось методом конденсатора, описанным в ряде наших работ [4], в вакуумных условиях после впуска различных паров и газов. Измерение фото-э. д. с. можно было производить в интервале температур от +150 до —70°С. Распределение фотоэффекта по спектру определялось на однопризменном стеклянном монохроматоре для видимой и близкой инфракрасной частей спектра. Спектральные кривые фоточувствительности, приведенные на рис. 1—5, дают относительные значения фото-э. д. с. на единицу падающей энергии.

ФТАЛОЦИАНИН БЕЗ МЕТАЛЛА

Ранее нами было показано [4, 5], что микрокристаллические порошки фталоцианина без металла на воздухе при комнатной температуре обнаруживают при освещении видимым светом в области полосы поглощения пигмента заметный фотоэффект с выраженным дырочным типом проводимости. Подобно микрокристаллам, тонкие слои (толщиной 10—50 μ) фталоцианина без металла, сублимированные в вакууме, также обладают

* Фталоцианины магния, цинка, меди, железа и кобальта, а также фталоцианин без металла были изготовлены в Институте полупродуктов и красителей.

на воздухе фотоэффектом, величина которого обычно в 2—5 раз вып фото-э. д. с. сублимированных слоев фталоцианинов, содержащих M Zn и Cu. Слои фталоцианина без металла после длительного нагревани до +100° в вакууме при непрерывной откачке не обнаруживают (посл охлаждения до +20°) каких-либо заметных изменений фотоэффект

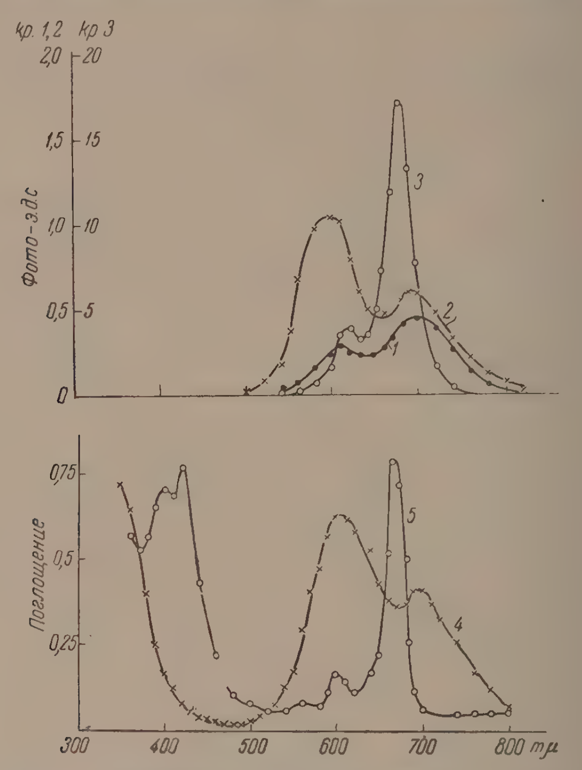


Рис. 1. Спектральное распределение фото-э. д. с. фталоцианина Zn: *1* — микрокристаллы; *2* — сублимированный в вакууме слой ($d \approx 5\ \mu$) и *3* — адсорбированный на ZnO. Спектры поглощения фталоцианина Zn, *4* — сублимированный в вакууме слой $d \approx -0{,}5\ \mu$); *5* — раствор в ацетоне (около 10^{-4} *моль/л*)

Заслуживает особого внимания тот факт, что фотоэффект фталоцианин без металла весьма устойчив к воздействию различных паров и газо Даже предварительное длительное нагревание до +100° в кислороде д давлений 100 *мм* рт. ст. или на воздухе, а также в парах воды, этанол гидразина и др., не вызывает заметных изменений фото-э. д. с. При дов дении температуры слоя в вакууме до +100° фото-э. д. с. у этого пигмен возрастает более чем в два раза и при последующем охлаждении образ до 20° фото-э. д. с. быстро возвращается к своей исходной величине н воздухе (или в вакууме). Следует отметить, что темновая проводи мость у пленок фталоцианина без металла по данным А. Т. Вартаня [6] и Элей [7] также весьма устойчива к действию кислорода и нагр вания.

ФТАЛОЦИАНИН ЦИНКА

Микрокристаллические порошки фталоцианинов цинка и меди, в о личие от фталоцианинов кобальта и железа, уже при комнатной температу ре на воздухе обнаруживают заметный фотоэффект с дырочным типо

роводимости* в пределах своего спектра поглощения в видимой и близ-
й инфракрасной областях. Фотоэлектрическая чувствительность также
блюдалась нами и на сублимированных в вакууме слоях фталоциани-
в цинка и меди, нанесенных на слюдяные, кварцевые, или стеклянные
дложки, а также на слоях этих красителей, осажденных из раство-
в ацетона, пиридина и эфира. Как показано на рис. 1, спектральные кри-

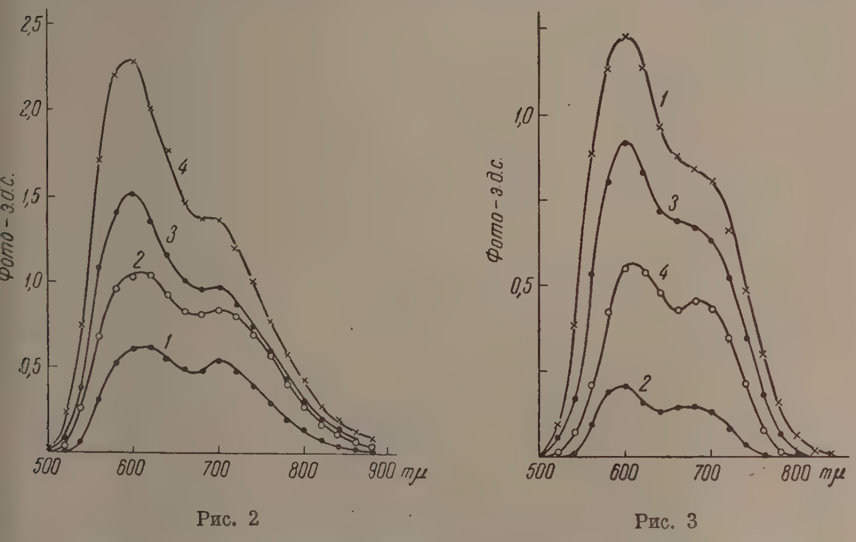


Рис. 2 Рис. 3

ис. 2. Спектральное распределение фото-э. д. с. в сублимированном в вакууме слое
алоцианина Zn: *1* — после тренировки в вакууме при +100°, 4 часа; *2* — после
агревания до +100° в кислороде, давление ~50 *мм*, 1 час; *3* — после повторного
гревания до +100° в O_2, давление ~50 *мм*, 2 час., *4* — при +100° в кислороде,
давление ~50 *мм*

ис. 3. Спектральное распределение фото-э. д. с. в сублимированном в вакууме слое фта-
оцианина Cu: *1* — после нагревания на воздухе при +80°, 20 мин.; *2* — в вакууме
$^{-4}$ *мм* рт. ст. через 20 час.; *3* — после нагревания при +80° в кислороде, давление
50 *мм*, 30 мин.; *4* — после тренировки в вакууме при + 80°, 2 часа

ые фото-э. д. с. для микрокристаллов (кривая *1*) и сублимированных
вакууме слоев фталоцианина цинка (кривая *2*), измеренные на воздухе
в вакууме при комнатной температуре, обнаруживают общие максимумы
ото-э. д. с. при 600 и 700 mμ, положения которых совпадают с максиму-
ами спектра поглощения твердой пленки красителя, сублимированной
вакууме (рис. 1, *4*). Обращает на себя внимание, что относительная вы-
ота максимумов фотоэффекта у сублимированных в вакууме и микро-
ристаллических слоев фталоцианина цинка различна. Спектральное рас-
ределение фото-э. д. с. сублимированного слоя совпадает со спектром по-
лощения пигмента (кривая *4*), но, естественно, отличается от спектра
оглощения растворов этого пигмента в ацетоне, эфире при концентра-
иях 10^{-4} *моль/л*, в которых краситель находится в молекулярно-дисперс-
ом состоянии (кривая *5*). По аналогии с другими красителями можно
редположить, что максимум у 600 mμ обязан димерам пигмента, хотя
озможно и иное толкование.

* Знак носителя фототока у пленок и микрокристаллов фталоцианинов оцени-
ался конденсаторным методом [5].

Неоднократные опыты, проведенные нами, показали, что величина фотоэффекта у сублимированных в вакууме (10^{-3}—10^{-4} *мм*) пленок фталоцианина цинка резко зависит от режима испарения этого пигмента. Чувствительность пленок, полученных в одинаковых условиях, даже при одновременном испарении различается в 5—10 раз, что, повидимому, обусловлено действием следов воздуха (кислорода). Действительно, нагревание испаренных в вакууме слоев фталоцианина Zn просто на воздухе до температуры +100 или +200° С в течение 10—20 мин. повышает их чувствительность в 3—10 раз после охлаждения до комнатной температуры. Слои фталоцианина Zn, активированные нагреванием на воздухе, длительное время, сохраняют чувствительность не только на воздухе, но и в вакуумных уловиях. Откачка воздуха до давления 10^{-4}— 10^{-5} *мм* рт. ст. даже при нагревании этих слоев до +100°С в течение 2—3 час. не оказывает заметного влияния на повышенную нагреванием на воздухе фото-э. д. с. Между тем слои, испаренные в вакууме, но не подвергавшиеся предварительно нагреванию на воздухе, при аналогичной тренировке в вакууме при температурах + 100 до + 150° С в течение 3—4 час. заметно теряют фотоэлектрическую чувствительность и после охлаждения до комнатной температуры не восстанавливают ее исходной величины, наблюдаемый в вакууме (рис. 2, *1*). Повышение сниженной тренировкой в вакууме фото-э. д. с. у тонких слоев фталоцианина Zn может быть произведено при нагревании их до +150° в кислороде давлением 50—200 *мм* в течение 1—2 час. Пленки фталоцианина Zn, подвергнутые подобной обработке в кислороде, после охлаждения до комнатной температуры повышают фотоэффект в 2—3 раза (рис. 2, кривые *2*, *3*) относительно исходного значения в вакууме. Эта термическая активация в кислороде, не имеющая места для фталоцианина без металла, повидимому, обусловлена присоединением молекулы кислорода к атому цинка в молекуле фталоцианина. Обращает на себя внимание положительный температурный коэффициент фото-э. д. с. как фталоцианина без металла, так и фталоцианина Zn. Величина фотоэффекта сублимированных слоев фталоцианина Zn с повышением температуры до +100° в среде кислорода, как и в вакууме, возрастает в 2—5 раз относительно фотоэффекта при комнатной температуре (рис. 2, *4*). В то же время слои пигмента, предварительно активированные нагреванием на воздухе при сравнительно высоких температурах до +200° в аналогичных условиях опыта обнаруживают обратный ход температурной зависимости, а именно: с повышением температуры до +100° обратимо понижают чувствительность в несколько раз, что, повидимому, определяется более прочной связью молекулы кислорода с атомом Zn в молекуле фталоцианина.

Следует отметить, что термическая обработка до 100°С слоев фталоцианина Zn в присутствии паров воды давлением до 16 *мм* вызывает резкое понижение фотоэффекта, измеряемое при 20°С, относительно исходного значения в вакууме. Восстановление пониженной в парах воды чувствительности до исходной в вакууме достигается только после удаления этих паров и последующего прогревания слоев в кислороде. Аналогичное подавляющее действие на фотоэффект было обнаружено при впуске паров гидразина и фенилгидразина.

ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ

Активирующее действие кислорода на фотоэффект также ярко проявляется в опытах с сублимированными в вакууме слоями фталоцианина меди. В отличие от микрокристаллического порошка, сублимированные слои фталоцианина Cu как в вакууме, так и при вынесении на воздух обладают незначительным фотоэффектом при комнатной температуре. Прогревание этих слоев на воздухе до +80 — +180°С в течение 10—30 мин. повышает их чувствительность в 5—10 раз. Эта повышенная

агреванием на воздухе (или в атмосфере кислорода) величина фото-э.д.с. тонких слоях Cu, как и в случае фталоцианина Zn, сохраняется неопределенно долгое время после охлаждения их до комнатной температуры. Однако, в отличие от слоев Zn фталоцианина, чувствительность у сублимированных слоев фталоцианина Cu, активированных предварительным нагреванием до +100° на воздухе при длительном (1—3 суток) хранении в вакууме, даже при комнатной температуре заметно убывает в несколько раз (рис. 3, *1* и *2*). Более того, почти полная потеря фотоэффекта наблюдалась при тренировке этих слоев в вакууме при +60 — +80°C. Следует отметить, что падение фото-э. д. с. в вакууме наиболее ярко выражено у образцов фталоцианина Cu, активация которых на воздухе протекает при более низких температурах +80 — +100°. Слои, прогретые в кислороде (воздухе) до +150 — +200°, более устойчивы.

Такая сниженная откачкой и прогреванием в вакууме фото-э. д. с. быстро восстанавливается при повторном нагревании до +100° слоя в кислороде (воздухе) давлением не ниже 50—100 *мм* (рис. 3, *3*). Явления протекают обратимо: при повторной 1—2-часовой тренировке этих слоев в вакууме, фото-э. д. с. снова убывает (кривая *4*).

При малых давлениях кислорода (0,1—1 *мм*) фото-э. д. с. восстанавливается только частично, что, повидимому, связано с медленным проникновением кислорода в глубь слоя. Следует отметить, что как и для фталоцианина без металла и фталоцианина Zn, фото-э. д. с. у слоев фталоцианина Cu с повышением температуры до +80 — +100° возрастает в 2—3 раза относительно исходного значения (на воздухе, в кислороде или в вакууме). Пары воды, этанола, хинона, так же как гидразин и фенилгидразин, при комнатной температуре и нагревании до +80° понижают исходную чувствительность. Восстановление фотоэффекта снова достигается лишь при последующем прогревании этого пигмента в кислороде (воздухе).

Индивидуальные различия фталоцианинов цинка и меди обнаруживаются также при их адсорбции на поверхности некоторых окисных полупроводников, особенно на окиси цинка. Окрашивание ZnO фталоцианином цинка из растворов этанола, эфира, ацетона приводит к появлению двух интенсивных полос сенсибилизированного фотоэффекта (рис. 1, *3*), величина которого превосходит на 1—2 порядка собственный фотоэффект твердого слоя пигмента. При этом максимумы сенсибилизированного фотоэффекта, как обычно, смещены в сторону длинных волн на 10—20 mμ по отношению к спектру раствора, из которого производилось окрашивание (рис. 1, *5*) и заметно отличаются от спектра поглощения пленки фталоцианина цинка (рис. 1, *4*), что свидетельствует о молекулярнодисперсном состоянии этого пигмента на поверхности ZnO. В отличие от фталоцианина цинка, адсорбция на ZnO фталоцианина меди из раствора пиридина приводит к появлению в видимой области незначительного фотоэффекта, величина которого ниже чувствительности фталоцианина Cu в виде сублимированного слоя. Спектральное распределение фотоэффекта после окрашивания ZnO совпадает со спектром поглощения твердого слоя пигмента, а не спектра раствора, из которого производилось окрашивание. Поэтому появление весьма слабой спектральной полосы фото-э. д. с. на ZnO при окрашивании фталоцианином меди следует, очевидно, приписать не сенсибилизации, а собственному фотоэффекту микрокристаллов пигмента, осажденных на поверхности полупроводника.

ФТАЛОЦИАНИН МАГНИЯ

Фотоэффект с дырочным типом проводимости у порошков фталоцианина магния при комнатной температуре на воздухе был обнаружен нами ранее [2] (рис. 4, *1*). Абсолютная величина фото-э. д. с. у этого пигмента невелика ($1—3 \cdot 10^{-5}$ V) и ниже в 5—10 раз фото-э. д. с. фталоцианина без металла.

Иные результаты получены с сублимированными слоями фталоцианинов магния. В отличие от слоев фталоцианинов цинка, меди и фталоцианинов без металла, слои фталоцианинов магния, сублимированные в высоком вакууме или осажденные из концентрированных растворов при комнатной температуре на воздухе или в вакууме, никакого фотоэффекта на наших установках не обнаруживают. Появление фотоэффекта не обнару-

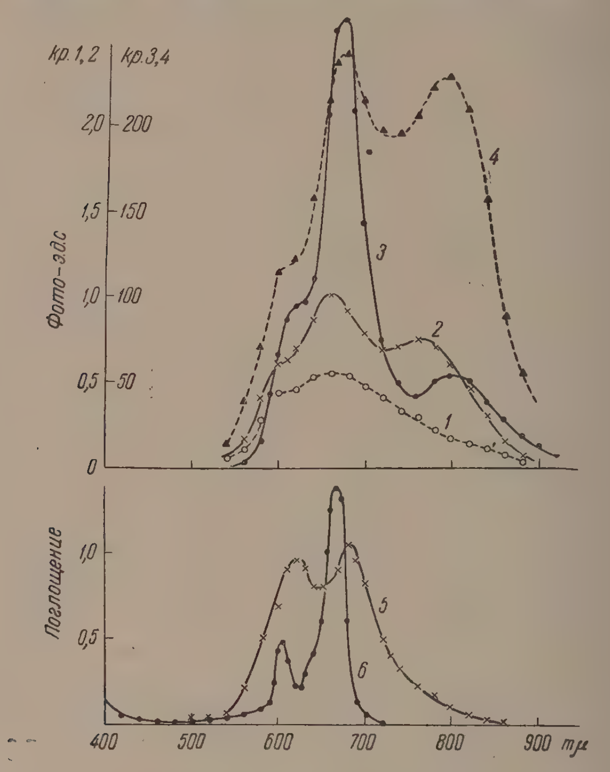


Рис. 4. Спектральное распределение фото-э. д. с. фталоцианина Mg: *1* — микрокристаллы; *2* — сублимированный в вакууме слой, активированный нагреванием в парах фенилгидразина, *3* — адсорбированный на ZnO на воздухе и *4* — адсорбированный на ZnO в парах фенилгидразина, давление 15 *мм*. Спектры поглощения фталоцианина Mg; *5* — сублимированный в вакууме слой ($\approx 0,5\ \mu$); *6* — раствор в ацетоне (10^{-4} *моль/л*)

жено при нагревании до +200° этих слоев на воздухе или в кислороде д давления в 100 *мм*. Отрицательный результат также дает и нагревани этих слоев в высоком вакууме (10^{-4} *мм*) или в парах этанола различног давления. Появление фотоэффекта не было обнаружено и в опыта А. Т. Вартаняна [6], изучавшего проводимость фталоцианина магния различных условиях.

Между тем, хотя и слабая фото-э. д. с. у слоев фталоцианина Mg по является уже при комнатной температуре при небольших давлениях паро гидразина, фенилгидразина, сероводорода, а также бензиламина, аммиак и анилина, молекулы которых легко вступают в координационную связ с ионами металлов; первые три соединения являются, кроме того, типич ными донорами водорода. Активирующее действие этих паров на фото эффект фталоцианина магния особенно ярко проявляется после многократ

ого прогревания слоя в парах фенилгидразина до $+50$ — $+80°$ в течение)—40 мин.

Как показано на рис. 4, *2*, тонкие слои фталоцианина магния, подергнутые подобной обработке в парах фенилгидразина, после охлаждения о комнатной температуры обнаруживают два широких максимума фото-. д. с., расположенные у 660 и 780 mμ. Обращает на себя внимание, что отличие от микрокристаллов кривая *1*), слои этого пигмента, ктивированные фенилгидразином, бнаруживают новую инфракрасую полосу фотоэффекта с широим максимумом у 780—800 mμ. Слои фталоцианина магния, акивированные многократным нареванием в парах фенилгидраина, сероводорода и др., после даления последних вымораживаием и откачкой при $+20°$, длиельное время сохраняют повышенный фотоэффект в вакууме, что видетельствует о сравнительно рочной связи фенилгидразина с олекулой пигмента. При впуске оздуха наблюдается постепенное адение фотоэффекта и через несколько часов слой совсем теряет отоэлектрическую чувствительость.

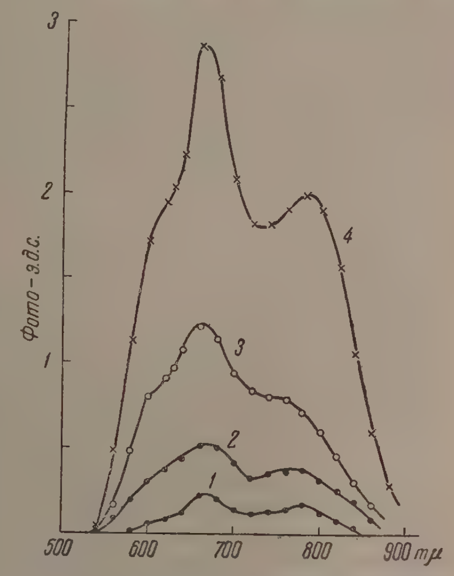


Рис. 5. Спектральное распределение фото-э. д. с. осажденного из ацетонового раствора слоя фталоцианина Mg, активированного нагреванием при $+50°$C в парах H_2O давлением 14 *мм* рт. ст.: *1* — после первого нагревания в течение 30 мин.; *2* — после второго нагревания в течение 30 мин.; *3* — после третьего нагревания в течение 30 мин.; *4* — послев четвертого нагревения в течение 30 мин.

Восстановление фото-э. д. с. достигается снова лишь только при овторной откачке воздуха и недкократном нагревании слоев талоцианина магния в присутстии паров, молекулы которых легко ступают в координационную связь ионами металлов. Таким образом, оведение фталоцианина магния ротивоположно поведению фталоианинов Zn и Cu. Весьма показательно также активирующее действие паров оды, проявляющееся особенно ярко, когда нагретые до 50—80° C пленки талоцианина Mg охлаждаются в парах воды давлением 15 *мм* в вакуумных словиях. На рис. 5 приведено спектральное распределение фото-э. д. с. для онкого слоя фталоцианина Mg ($\approx$ 1—2 μ), полученного осаждением из конентрированного раствора пигмента в ацетоне после неоднократных циклов агревания до $+50°$ длительностью по 30—50 мин. и охлаждения до 20° в арах воды, давлением 14 *мм*. Слои фталоцианина магния, активированные агреванием в парах воды, обнаруживают, так же как и в случае фенилидразина, две широкие полосы фотоэффекта с максимумами у 680 и 30 mμ. Так же как и в случае фенилгидразина, впуск воздуха через несколько минут очень быстро подавляет фотоэффект. Последующая откачка оздуха до 10^{-4} *мм* и повторное нагревание этих слоев сначала в вакууме, затем в парах воды, снова приводит к восстановлению фотоэффекта. ледует отметить, что длительное пребывание слоев фталоцианина Mg на оздухе после их изготовления понижает постепенно их восприимчивость действию паров воды и требует для восстановления фотоэффекта более родолжительной обработки.

Отличие фталоцианина Mg также проявляется при изучении фото-э. д. с. орошкообразной окиси цинка, окрашенной этим пигментом. Ранее

нами было показано, [2] что чувствительность сенсибилизированных мак симумов ZnO (рис. 4, кривая *3*) почти на три порядка выше фото-э. д. с микрокристаллов фталоцианина Mg (кривая *1*), а также и сублимированно го слоя этого пигмента, активированного нагреванием в парах воды ил фенилгидразина (кривая *2* на том же рисунке). Кроме того, адсорбци молекул фталоцианина Mg из растворов (ацетона, эфира и этанола) н ZnO приводит к появлению трех интенсивных полос сенсибилизированног фотоэффекта, из которых две расположены у 670 и 620 mμ, а третья 800 mμ (кривая *3*). Между тем спектры поглощения этого пигмента в раство ре ацетона (кривая *5*) и сублимированного слоя (кривая *6*) не обнаружи вают на воздухе никакого максимума в области 800 mμ. Показательн что впуск паров фенилгидразина, сероводорода и паров воды на окрашен ную фталоцианином Mg окись цинка уже при комнатной температур избирательно повышает в 2—5 раз сенсибилизированную фото-э. д. с в области 800 mμ (кривая *4*) по сравнению с фото-э. д. с. в вакууме. Однак эти эффекты усиления наблюдаются непродолжительное время (окол часа), так как окись цинка понижает собственную фото-э. д. с. в пара этих соединений [8]. Фталоцианин Zn на ZnO, в отличие от фталоциани на Mg, вызывает появление только двух максимумов сенсибилизирова ного фотоэффекта 680 и 620 mμ (рис. 1, *5*), которые закономерно смещен на 30—40 mμ относительно спектра поглощения этого пигмента в раствор ацетона. Пары фенилгидразина, сенсибилизирующего действия на фо то-э. д. с. ZnO, сенсибилизированной фталоцианином Zn, не оказываю Подобно слоям фталоцианина магния, фталоцианины железа и кобальт как в виде микрокристаллов, так и в виде сублимированных в вакуум слоев, после вынесения их на воздух заметного фотоэффекта при 20° н обнаруживают. Отрицательный результат получен и при неоднократно нагревании этих слоев до + 200° на воздухе и в вакууме, а также при на пускании кислорода до давлений 100—200 *мм* рт. ст. и паров воды.

ВЫВОДЫ

Совокупность полученных данных выявляет специфическую рол каждого из металлов в фотоэлектрическом поведении микрокристалло тонких слоев и адсобированных на ZnO молекул различных фталоциа нинов. В частности, в слоях фталоцианина Zn и Cu, обладающих выра женной дырочной проводимостью, внедрение в кристалл электроноотри цательного кислорода благоприятствует фотоэффекту. Необходимост обработки слоев фталоцианина Mg парами соединений, способны вступать в координационную связь, для наблюдения фотоэффекта, ука зывает на то, что атом Mg, повидимому, создает довольно глубокие л вушки для электронов проводимости, и необходима его блокировка а дендами. В микрокристаллах фталоцианина Mg на воздухе роль блоки ровочного аддендa выполняют, повидимому, молекулы воды, удаляемы при сублимации этого пигмента в вакууме. Инфракрасный максиму 800 mμ, наблюдаемый у фталоцианина Mg, не может быть приписан а регированной форме пигмента, так как он наблюдается и в молекулярн дисперсном состоянии на ZnO. Макимум 800 mμ также не может быть пр писан частичному гидрированию или присоединению электрона к склет фталоцианина Mg, так как восстановленная форма этого пигмента, ка известно [9, 10], имеет максимумы поглощения, лежащие в более коро коволновом участке видимого спектра, чем основной максимум поглощ ния. Возможно, что мы имеем дело с сингулет-триплетным поглощение молекулы пигмента, облегченным в данных условиях наличем возмуща щих агентов, таких, как поверхность ZnO или электронодонорные аге ты.

Поступила
15. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Сидоров, и А. Н. Теренин, ДАН, **104**, 575, 1955.
Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, ДАН, **90**, 1005, 1953.
Е. К. Пуцейко, ДАН, **81**, 1071, 1953.
Е. К. Пуцейко, ДАН, **59**, 471, 1948.
Е. К. Пуцейко, ДАН, **67**, 1009, 1949.
А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, **22**, 769, 1948.
D. D. Eley, Nature, **162**, 819, 1948.
Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, ДАН, **101**, 645, 1955.
А. А. Красновский, ДАН, **60**, 421, 1948; А. А. Красновский и К. К. Войновская, ДАН, **66**, 663, 1949; А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, **76**, 325, 1949; **73**, 1239, 1950.
А. Н. Теренин, Фотохимия хлорофилла и фотосинтез, Изд-во АН СССР, М., 1951.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОЗОГНАННЫХ СЛОЕВ КРАСИТЕЛЕЙ

А. Т. Вартанян

В то время как спектры поглощения растворов красителей, а такж окрашенных желатиновых и других пленок являются предметом постоя ного и детального изучения, исследование спектров твердых красител все еще находится в зачаточном состоянии [1,2]. Между тем изучение спек ров поглощения твердых слоев красителей, помимо самостоятельно интереса, важно также для более глубокого понимания состояния крас телей в растворах, особенно при высоких концентрациях, в связи с широ обсуждаемым в настоящее время вопросом о влиянии ассоциации на погл щение и люминесценцию сложных органических молекул.

Исследование спектров поглощения компактных слоев красителе полученных осаждением из спиртовых растворов, показало [2], что пер ход красителя из растворенного состояния в компактное может сопрово даться следующими изменениями спектра: а) сдвигом максимумов погл щения в сторону длинных волн, б) изменением относительных выс максимумов поглощения и в) расширением полос поглощения.

Накопленный нами опыт показывает, что для некоторых красител перечисленные выше изменения зависят от условий осаждения слое Кроме того, в темноте слои некоторых красителей изменяются во време или, как говорят, «стареют»; при этом кривые поглощения несколько изм няются и по мере «старения» приближаются к некоторым предельн кривым. Из сказанного следует, что компактные слои красителей буд иметь одинаковые спектральные свойства при строгом соблюдении усл вий их образования. На свету значительные изменения кривых поглош ния вызваны деструктивным фотоокислением красителей в присутстви кислорода.

В явлениях агрегации некоторых красителей важная роль отводит молекулам воды. Ряд красителей — фуксин, кристаллический фиолетовы метиленовый голубой и другие содержат кристаллизационную воду, ины словами, являются кристаллическими гидратами. Поэтому слои, осажде ные из спиртового раствора красителей, фактически осаждаются из водн спиртового раствора, даже если в качестве растворителя применяется а солютный спирт. Чтобы по возможности исключить участие воды при обр зовании компактных слоев, последние были получены нами возгонкой в в соком вакууме. При этом предполагалось, что при вакуумной возгон условия для агрегации молекул красителя будут менее благоприятным нежели при осаждении слоев из растворов.

Для исследования спектров поглощения красителей в твердом состо нии компактные слои, полученные возгонкой, обладают рядом преимущест В то время как при осаждении слоев из растворов не для всех красител можно получать равномерные слои, полученные возгонкой слои являют безупречными для целей спектрофотометрирования. Далее, не все крас тели растворяются в таких легко испаряющихся растворителях, как спи и ацетон, между тем возгонка не связана с растворителем. Наконе при возгонке краситель подвергается дополнительной очистке от примесе Следует, однако, заметить, что метод возгонки, в свою очередь, не своб ден от некоторых специфических недостатков. Основной недостаток это

тода состоит в том, что не все красители могут быть возогнаны вследствие ступающего при высокой температуре разложения. Другим недостатм этого метода является невозможность получения для некоторых кра-телей нерассеивающих слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения возогнанных слоев был использован прибор, изобраенный на рис. 1. Слой красителя *Кр* наносился на поверхность кварвого «пальца» *А* либо осаждением из спиртового раствора, либо натираем сухого красителя. «Палец» вставлялся в стеклянную рубашку *Б*, рисоединенную к высоковакуумной установке. Внутри рушки на расстоянии 10 *мм* от от слоя красителя ставились зарцевые пластинки *В*, на поверхности которых оседал вогнанный краситель. Нагревание красителя производиось маслом *Г*, налитым в «палец» и подогреваемым электическим нагревателем. Регулируя силу тока, проходящего рез нагреватель, можно было осуществлять возгонку ри определенной температуре, не опасаясь чрезмерных естных перегревов красителя, неизбежных при наревании пламенем. Чтобы по возможности исключить пиолиз красителя, возгонка производилась, как правило, ри возможно низкой температуре, при которой, однако, корость возгонки была бы настолько значительной, чтобы ригодные для спектрофотометрирования слои получались течение 10—20 мин. Возгонка красителя производилась осле тщательной откачки воздуха из прибора. Установка позволяла нагревать краситель до 330°.

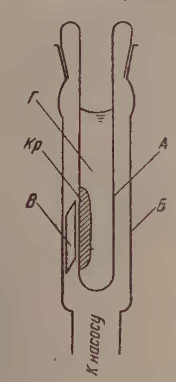


Рис. 1. Схема прибора для получения компактных слоев красителей возгонкой в вакууме

Измерение спектров поглощения производилось на зарцевом фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4 в бласти от 215 до 1000 mμ. В данной работе исследоаны красители тринадцати классов. Полученные возгонкой лои многих красителей обладают характерным избирательным отражением. Как и в предыдущей нашей работе 2], отражение от поверхности слоя не учитывалось, так как в основом нас интересовало сравнение кривых поглощения слоев, полученных вумя различными способами: осаждением из раствора и возгонкой в вауме.

В настоящей работе впервые были получены спектры поглощения некорых красителей в твердом состоянии (например, индиго, тиоиндиго, ибофлавин и др.). Мы промерили также спектры поглощения пяти фталоианинов, некоторые из которых были изучены ранее [3]. Возгонка пиантрона и виолантрона сопровождается изменением красителя. Поэтому ля этих красителей мы измерили спектр поглощения твердых слоев, анесенных натиранием.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице содержится список исследованных красителей, относяиеся к ним сведения, условия возгонки и положение максимумов на пектральных кривых поглощения возогнанных слоев. На рис. 2—23 приедены спектральные кривые поглощения компактных слоев красителей, олученных возгонкой в вакууме. По оси абсцисс отложены длины волн миллимикронах, по оси ординат — оптические плотности. Для некотоых красителей дополнительно приведены кривые поглощения слоев, олученных осаждением из спиртового раствора, а также кривые поглоения водных или спиртовых растворов.

Из таблицы видно, что число возгоняющихся красителей больше, чем ожно было предполагать. Температура возгонки (в указанном выше смысе) различна для различных красителей. Для большинства исследованных

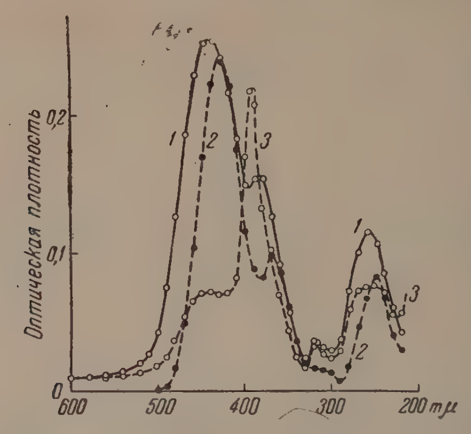


Рис. 2. Аурамин. *1* — возогнанный слой; *2* — водный раствор; *3* — слой из спиртового раствора

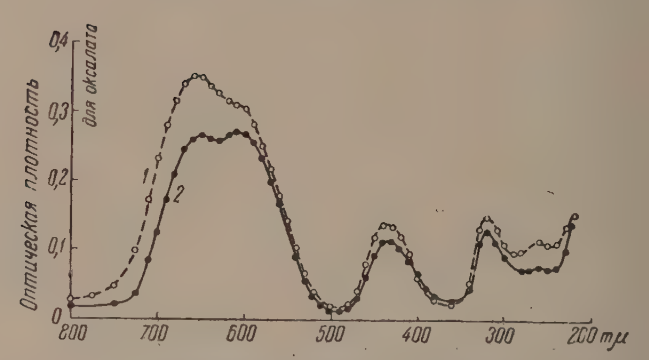


Рис. 3. Малахитовый зеленый. *1* — возогнанный слой; *2* — слой из спиртового раствора

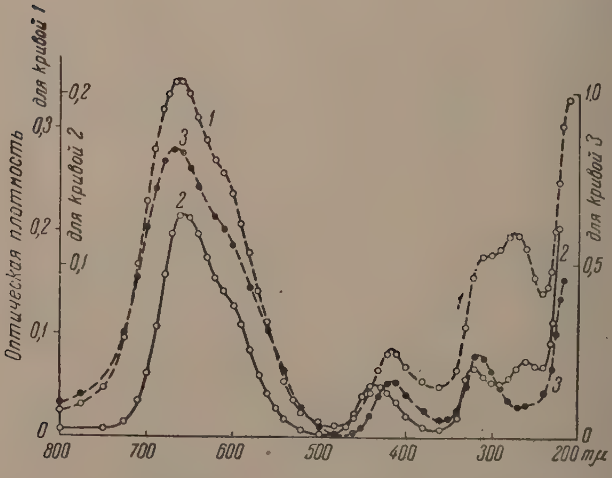


Рис. 4. *1* — возогнанный слой бирюзового голубого; *2* — то же яркозеленого; *3* — то же цианина В

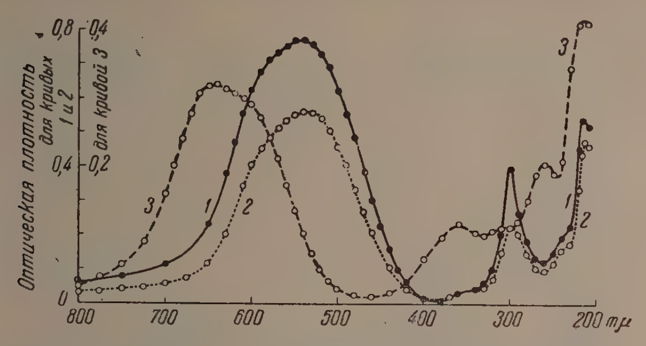


Рис. 5. *1* — фуксин, возогнанный слой; *2* — фуксин, слой из спиртового раствора; *3* — ночной голубой, возогнанный слой

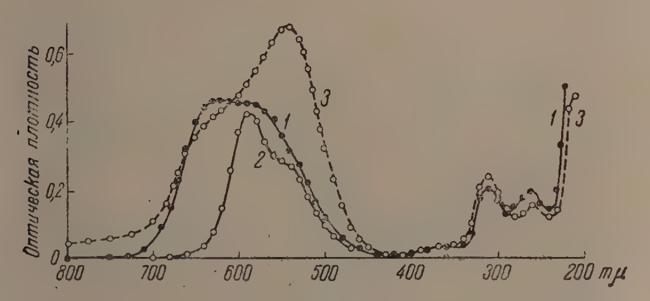


Рис. 6. Кристаллический фиолетовый. *1* — возогнанный слой; *2* — водный раствор, концентрация $7 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; *3* — слой из спиртового раствора

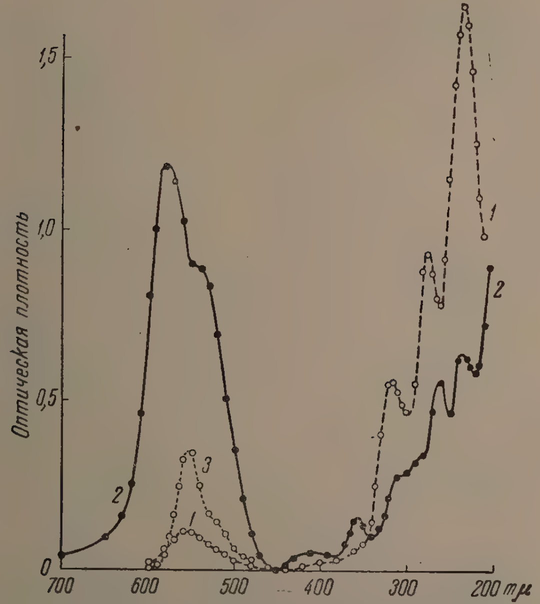


Рис. 7. Родамин B. *1* — возогнанный слой (160°); *2* — слой из спиртового раствора; *3*—водный раствор

нами красителей она находится в пределах от 150 до 250°. Возгонка пр
более высокой температуре производилась реже. Некоторые красител
при температурах выше 250° разлагаются; другие же хотя не разлагаются

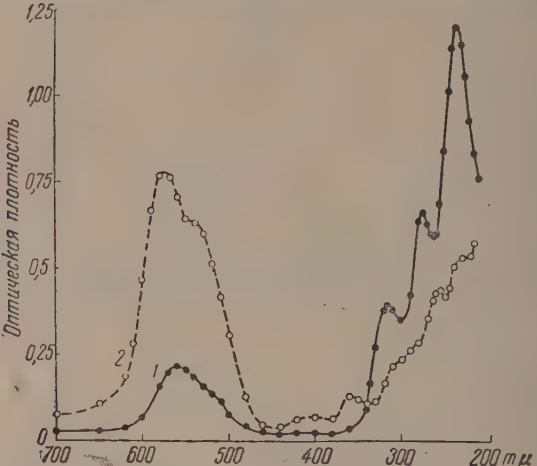


Рис. 8. Родамин G. *1* — возогнанный слой (170°); *2* — слой из спиртового раствора

но и не возгоняются до 330° [например, метил-оранж (гелиантин), эози
ализариновый желтый GGW и др.]. Возможно, что для возгонки этих кра
сителей необходима более высокая температура, если они при этом н
будут разлагаться.

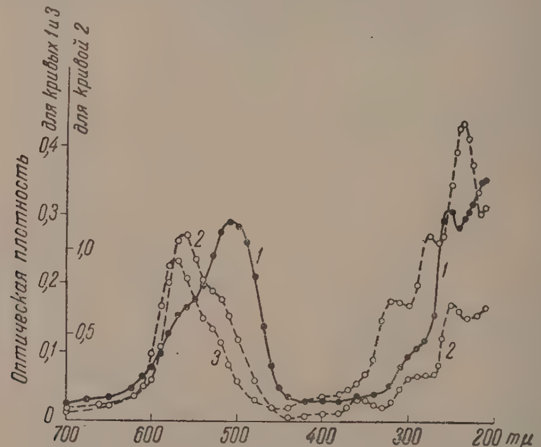


Рис. 9. *1* — возогнанный слой пиронина G; *2* — то же родамина 6G; *3* — то же родамина 3В (200°)

Сопоставление спектральных кривых поглощения слоев, полученны
возгонкой в вакууме, с кривыми поглощения слоев, полученных осаж
дением из спиртового раствора, позволяет разделить красители на тр
группы.

В первую группу входят красители, спектральные кривые поглощени
которых не зависят или почти не зависят от способа получения компакт
ного слоя. К числу таких красителей принадлежат фуксин (рис. 5, *1* и *2*)
пиронин G (рис. 9, *1*), трипафлавин (рис. 11, *1*), пинацианол (рис. 13,

Таблица

Название красителя	Класс	Номер в таблицах Шультца	Температура возгонки в °С	Положение максимумов поглощения в mμ	Примечание
лизариновый желтый GGW (натриевая соль)	Моноазо	55		В водном растворе: 354, 262, 217	До 330° не возгоняется
етилоранж	»	176			До 330° не возгоняется
урамин	Дифенилметановый	752	80	445, 384, 315, 258	
алахитовый зеленый	Трифенилметановый	754	180	655, 600, 435, 320, 260	
ирюзовый голубой G	То же	757	200	662, 610, 415, 310, 274	
ркий зеленый	»	760	180	659, 602, 436, 320, 260	
уксин	»	780	180	580, 545, 355, 300, 240, 213	
ристаллический фиолетовый	»	785	150	625, 580, 360, 310, 260	
ислотный фиолетовый 5В	»	806			Разлагается
очной голубой	»	823	200	645, 605, 360, 310, 260, 215	
атентованный голубой V	»	826			Разлагается
ианин В	»	829	120	666, 610, 415, 315, 260	
иронин G	Ксантеновый	853	260	565, 508, 300, 260	
одамин В	»	864	75	578, 530, 410, 358, 310, 260, 235	Выше 80° краситель изменяется
» »	»	864	160	555, 510, 400, 317, 277, 235	
одамин G	»	865	170	558, 514, 315, 276, 235	Подобен родамину В
одамин 6G	»	866	160	565, 520, 400, 360, 290, 250	
одамин 3В экстра	»	867	200	574, 530, 400, 317, 277, 235	Подобен родамину В
ранин	»	880			До 300° не возгоняется
озин	»	881			До 325° не возгоняется
енгальский розовый В	»	891			Разлагается
кридиновый желтый	Акридиновый	901	150	480, 428, 295, 250 (220)	
кридиновый оранжевый	»	902	160	515, 465, 300, 265, 230	
рипафлавин	»	906	190	480, 452, 295, 260, 225	
ианин	Хинолиновый	921	230	609, 574, 290, 240, 217	
инацианол	»	924	240	642, 578, 550, 400, 326, 240	
еносафранин	Азиновый	958	180	560, 529, 310, 276	
метистовый фиолетовый	»	960	180	590, 540, 320, 277, 240	
афранин Т	»	967	160	564, 534, 278	
агдальский красный	»	976	280	590, 550, 425, 370, 326, 290, 258, 224	
апри синий	Оксазиновый	991	200	690, 630, 310, 265, 248	
ильский голубой А	»	1029	240	680, 606, 335, 278, 260	

Таблица (*продолжение*)

Название красителя	Класс	Номер в таблицах Шультца	Температура возгонки в °C	Положение максимумов поглощения в mμ	Примечание
Тионин	Тиазиновый	1036	150	650, 560, 320, 269, 242	
Метиленовый голубой	»	1038	150	670, 610 (530), 400, 340, 280, 245	Сразу после извлечения слоя из вакуума
То же	»	1038	150	690, 570, 340, 285, 245	Спустя 2 часа после извлечения слоя из вакуума
Толуидиновый голубой	»	1041	160	690, 600, 330, 284, 246	
Ализарин	Хиноновый	1141	100	440, 274, 240 (215)	Возгоняется при 80°. Слой мутный
Пурпурин	»	1157	150	535, 475, 330, 258	Возгоняется при 80°. Слой мутный
Индантреновый яркофиолетовый BBK	»	1222	230	634, 580, 530, 280, 252	
Индантреновый золотисто-оранжевый G (пирантрон)	»	1245		520, 488, 450, 400, 365, 286, 255	Слой получен натиранием
Индантреновый темносиний BO (виолантрон)	»	1262		640, 585, 550, 365, 260, 225	То же
Индантреновый яркозеленый B	»	1269	250	740, 620, 425, 300, 280	
Индиго	Индигоидный	1301	140	660, 600, 550, 480, 400, 370, 340, 283, 240	
Тиоиндиго	»	1344	150	560, 525, 400, 358, 330, 285	Слой слегка рассеивающий
Рибофлавин	Витамин B_2		250	476, 450, 370, 270, 225	
Фталоцианин без металла	Фталоцианиновый		270	(715), 688, 642, 580, 400, 370, 332, 287, 214	
Фталоцианин магния	То же		310	(760), 688, 630, 460, 400, 370, 345, 290, 214	
Фталоцианин кобальта	»		300	685, 620, 600, 440, 400, 325, 286, 214	
Фталоцианин меди	»		290	685, 625, 580, 400, 340, 260, 214	
Фталоцианин цинка	»		290	714, 627, 580, 400, 370, 332, 290, 215	

и *2*) и другие. В то же время эти кривые отличаются от кривых поглощения спиртовых растворов красителей. Это можно видеть на примере пинацианола (см. рис. 13). В видимой области спектра кривая поглощения спиртового раствора содержит три четко выраженных максимума, высота которых регулярно падает в сторону коротких длин волн. На кривых поглощения компактных слоев длинноволновый максимум (642 mμ) имеет, наоборот, меньшую высоту по сравнению с коротковолновыми максимумами (578 и 530 mμ).

Изменение относительных высот максимумов поглощения при переходе от растворов к компактным пленкам довольно распространенное явление, наблюдающееся для многих красителей. Причины такого изменения

контура кривых поглощения могут быть различными для разных красителей. Иногда эти изменения удается объяснить ассоциацией молекул красителя, причем ассоциация может сопровождаться не только появлением

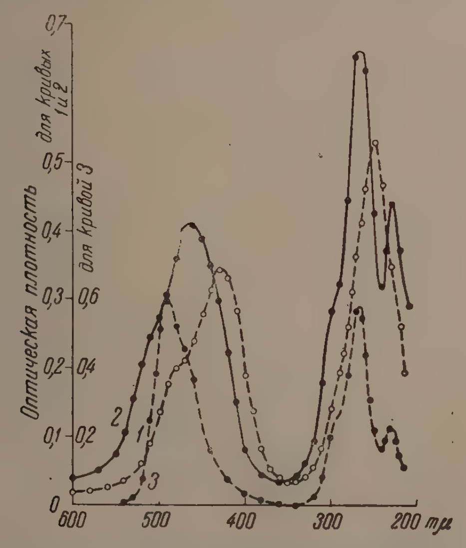


Рис. 10. *1* — возогнанный слой акридинового желтого; *2*—то же акридинового оранжевого; *3*—водный раствор акридинового оранжевого

новой полосы поглощения, принадлежащей ассоциату, но и усилением побочного максимума, наблюдаемого на кривой поглощения раствора.

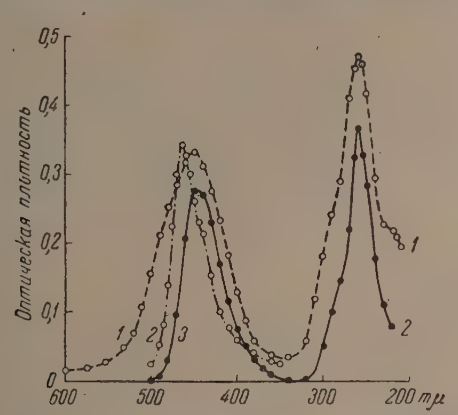


Рис. 11. Трипафлавин. *1* — возогнанный слой; *2*—спиртовый раствор, концентрация 1,7·10⁻² *моль/л*; *3* — водный раствор, концентрация 3,4·10⁻⁴ *моль/л*

При переходе от растворов к компактным слоям, наряду с изменением относительных высот максимумов поглощения, наблюдается смещение полос поглощения, расположенных в видимой области спектра, в сторону длинных волн. В ультрафиолетовой области смещение полос, как правило, незначительное, хотя относительная высота их максимумов и общее поглощение растворов и слоев могут отличаться.

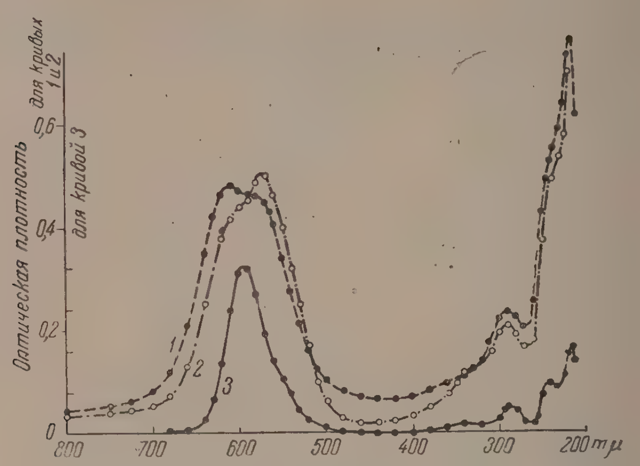


Рис. 12. Цианин. *1* — возогнанный слой; *2*—слой из спиртового раствора; *3* — спиртовый раствор

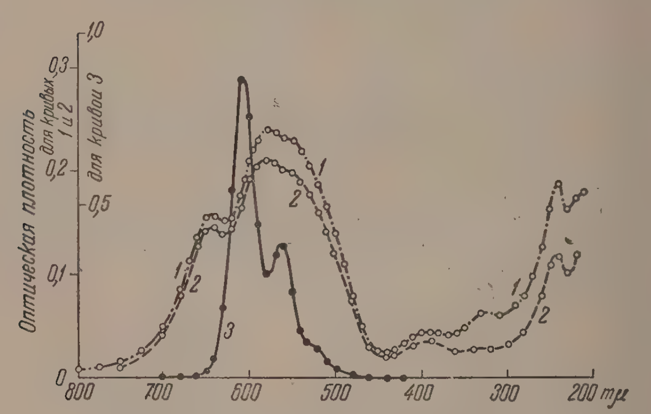


Рис. 13. Пинацианол. *1* — возогнанный слой; *2* — слой из спиртового раствора; *3*— спиртовый раствор

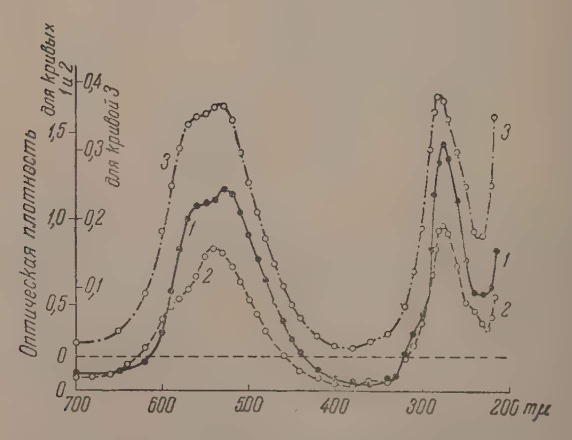


Рис. 14. *1* — возогнанный слой феносафранина; *2* — то же аметистового фиолетового; *3*—то же сафранина Т

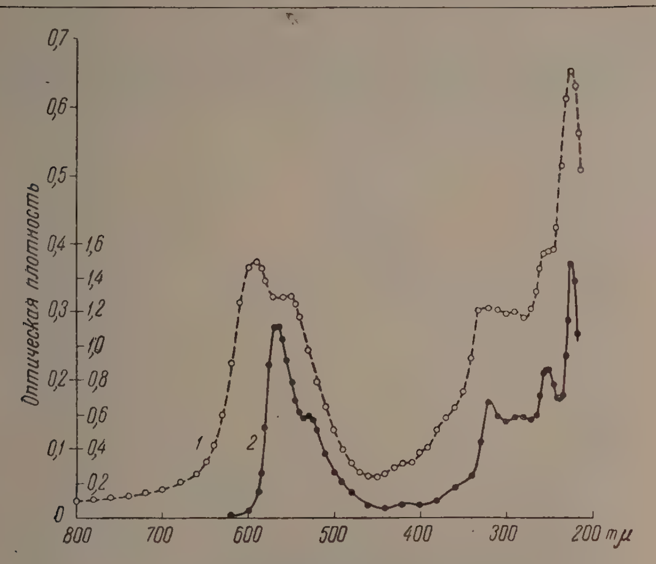


Рис. 15. Магдальский красный. *1* — возогнанный слой; *2* — спиртовый раствор

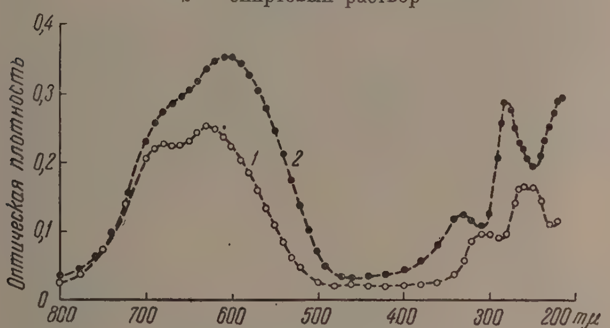


Рис. 16. *1* — возогнанный слой капри синего; *2* — то же нильского голубого А

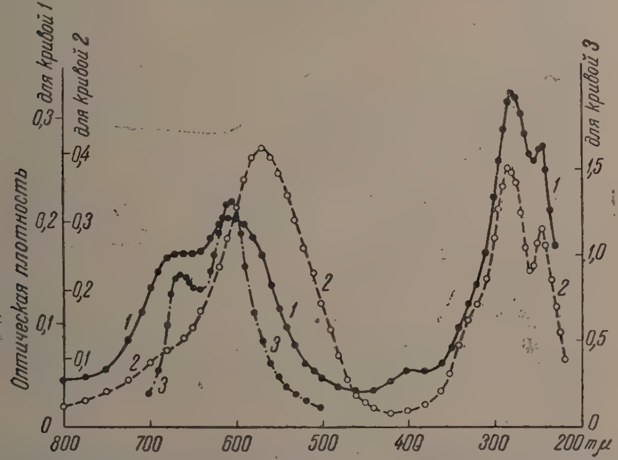


Рис. 17. Метиленовый голубой. *1*— возогнанный слой, сразу после его извлечения из вакуума; *2* — то же спустя 2 часа после извлечения слоя из вакуума; *3* — водный раствор, концентрация $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* [6]

Во вторую группу входят красители, кривые поглощения которых зависят от способа получения компактного слоя. В эту группу красителей входят аурамин (рис. 2, *1* и *3*), малахитовый зеленый (рис. 3, *1* и *2*), кристал-

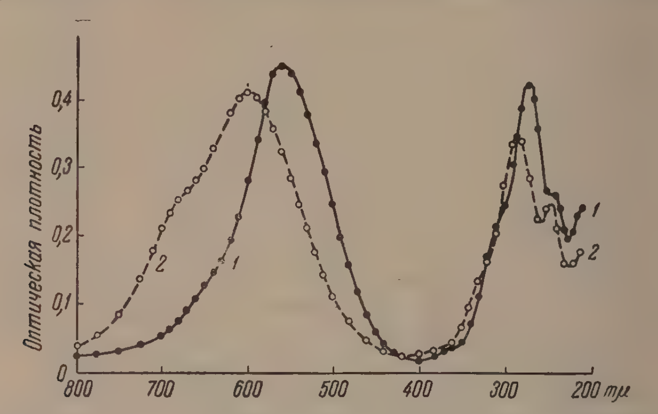


Рис. 18. *1* — возогнанный слой тионина; *2* — то же толуидинового голубого

лический фиолетовый рис. 6, *1* и *2*), цианин (рис. 12, *1* и *2*) и др. Отличительной особенностью этих красителей является сходство кривых поглощения компактных слоев, полученных возгонкой, с кривыми поглощения

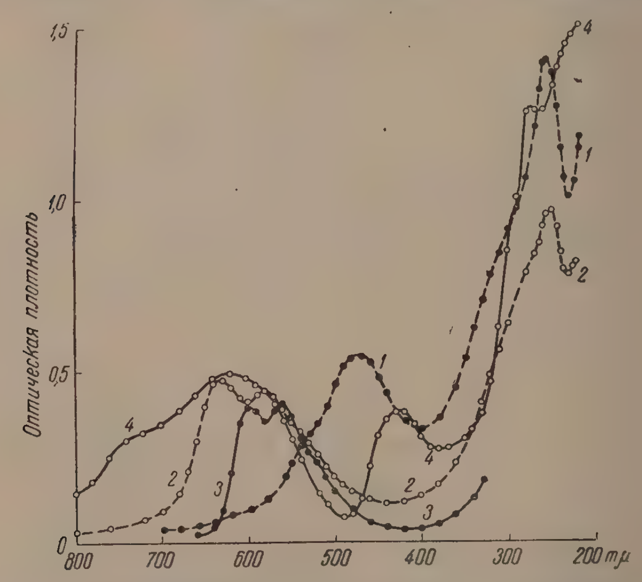


Рис. 19. *1* — возогнанный слой пурпурина; *2*—то же индантрена яркофиолетового ВВК; *3* — раствор индантрена яркофиолетового ВВК в ксилоле; *4* — возогнанный слой индантрена яркозеленого В

растворов. Чтобы убедиться в этом, достаточно сопоставить кривые *1* с кривыми *2* на рис. 2 и 6. Близость спектров поглощения возогнанных слоев к спектрам растворов становится более отчетливой при сопоставлении их со спектрами водных растворов при высоких концентрациях

красителя. В то же время кривые *1* на рис. 2 и 6 резко отличны от кривых *3*, относящихся к слоям, полученным осаждением из растворов. Это свидетель-

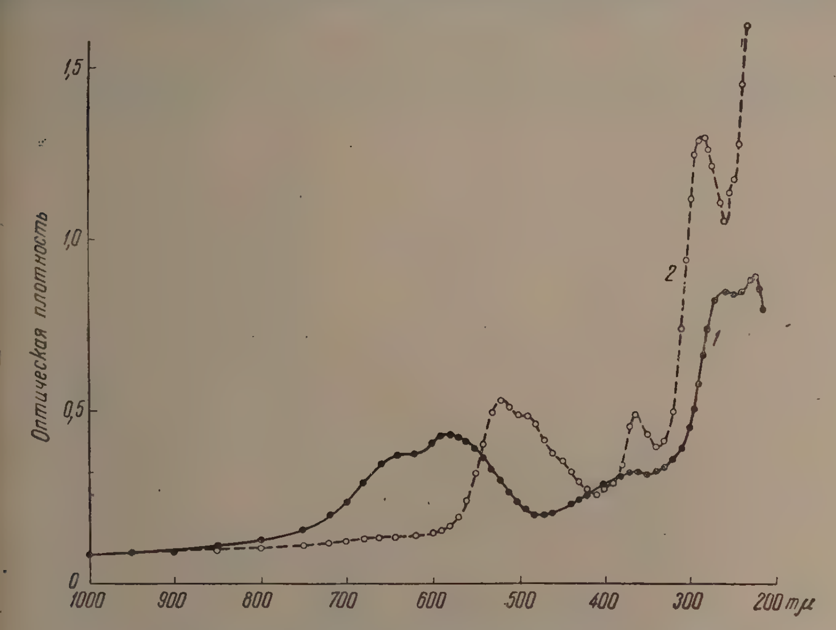


Рис. 20. *1* — индантрен темносиний BO (виолантрон); *2* — индантрен золотистооранжевый G (пирантрон). Слои получены натиранием

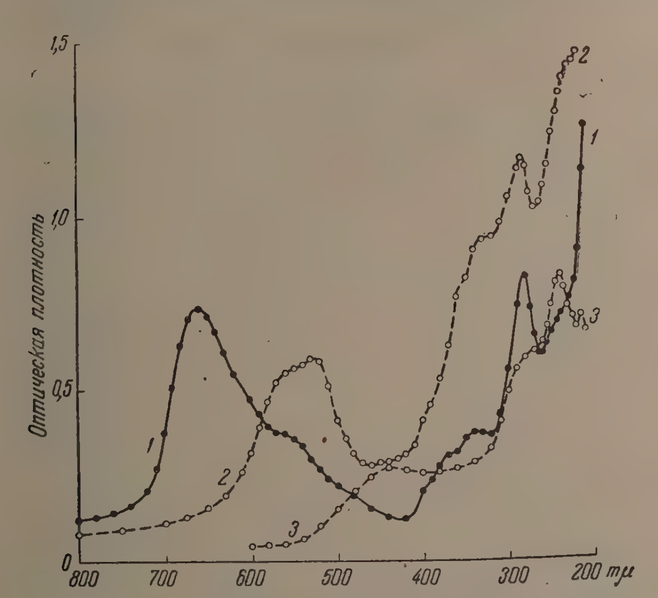


Рис. 21. *1* — возогнанный слой индиго; *2* — то же тиоиндиго; *3* — то же ализарин

ствует о том, что состояние молекул этой группы красителей в возогнанном слое отличается от состояния в слое, полученном из раствора. Возможно, что возогнанные слои этих красителей являются аморфными; от-

личие же кривых поглощения от поглощения спиртовых растворов може быть приписано более сильному возмущающему влиянию тождественны молекул в возогнанном слое. Беспорядочная агрегация молекул эти красителей приводит к расширению полос и смещению максимумов п глощения в сторону меньших частот.

Появление в условиях обычного влажного воздуха высокого коротк волнового максимума на кривых поглощения слоев малахитового зелено

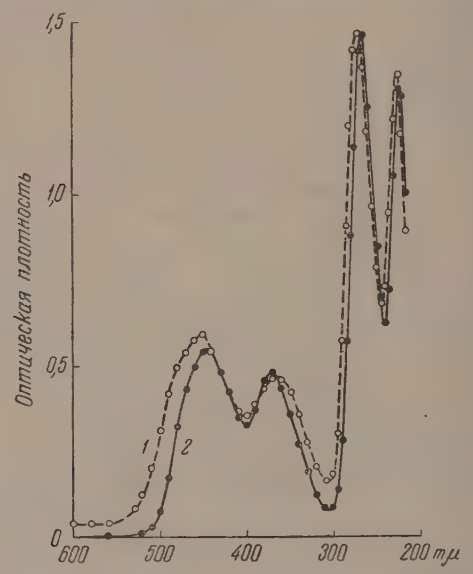


Рис. 22. *1* — возогнанный слой рибофлавина; *2* — водный раствор рибофлавина

(при 610 mμ) и кристаллического фиолетового (при 535 mμ), полученны осаждением из спиртового раствора, И. И. Дилунг и Б. Я. Даин [4] объя няют образованием в компактных слоях ассоциатов молекул красител с водою, так как в вакууме эти коротковолновые максимумы исчезаю Следует, однако, заметить, что полученные ими в условиях вакуу кривые поглощения почти совпадают с кривыми поглощения возогна ных слоев, но находящихся в атмосфере паров воды. Отсюда следуе что появление указанных коротковолновых максимумов едва ли являетс следствием действия на слой красителя только влаги. Возможно, что дл указанного И. И. Дилунгом и Б. Я. Даином влияния паров воды сущ ственна особая структура слоя, получающаяся при осаждении красител из раствора.

Учитывая высокую температуру возгонки (150—180°), можно был предположить, что молекулы этих красителей претерпевают какие-т структурные изменения. Это предположение должно быть отвергнуто п двум соображениям. Во-первых, в ультрафиолетовой области спектры по глощения слоев, полученных возгонкой и осаждением из растворов, почт полностью совпадают и, во-вторых, спектры поглощения растворов воз гнанного и невозгонявшегося красителей полностью совпадают. Впрочем как будет показано ниже, второе соображение не всегда может быть до статочно убедительным.

Ко второй группе должен быть отнесен и метиленовый голубой, во зогнанные слои которого имеют голубую окраску и в условиях вакуум остаются неизменными в течение неопределенно долгого времени. Н рис. 17 кривая *1* принадлежит слою метиленового голубого сразу посл

звлечения его из вакуума. Положение и относительная высота максимуов на ней совпадают с таковыми для метиленового голубого, образуюегося из лейко-основания в твердом состоянии [5], а также водного аствора (рис. 17, 3) для концентрации $6 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* [6].

При длительном пребывании возогнанного слоя метиленового голубого условиях влажного воздуха окраска переходит в фиолетовую (рис. 17, 2).

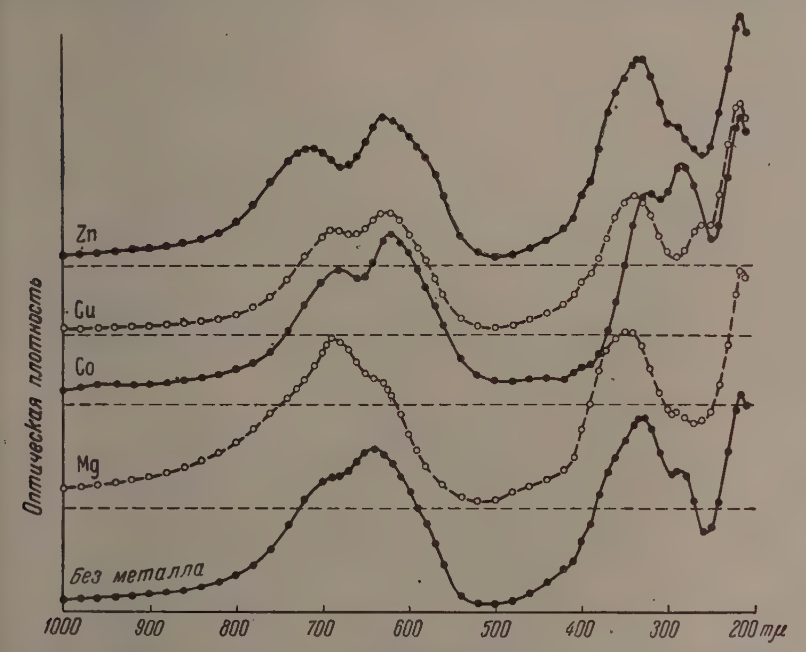


Рис. 23. Возогнанные слои. *1* — фталоцианин (без металла); *2* — фталоцианин магния; *3* — фталоцианин кобальта; *4* — фталоцианин меди; *5* — фталоцианин цинка

этом случае влага, повидимому, участвует в образовании микрокриаллов.

К третьей группе красителей относятся родамины B, 3B и G. Характерой особенностью этих красителей является зависимость спектра поглоения возогнанных слоев от температуры возгонки. Если, например, для одамина B температура возгонки равна 70°, то спектр такого слоя лизок к спектру слоя, полученного осаждением из спиртового раствора. о мере повышения температуры возгонки спектр все более и более зменяется, и для температуры возгонки 160° поглощение в ультрафиоетовой части спектра во много раз превосходит поглощение в видимой асти (рис. 7, *1*). Для осажденного из раствора слоя поглощение в видиой области сильнее, чем в ультрафиолетовой (рис. 7, *2*). В видимой асти спектра положение максимумов и их относительная высота на криой *1* (рис. 7) совпадают с таковыми кривой поглощения водного аствора родамина B (рис. 7, *3*). В ультрафиолетовой части кривая *1* арактеризуется тремя резко выраженными максимумами при 317, 277 235 mμ, высота которых регулярно растет в сторону больших частот.

Аналогично ведут себя родамин G (рис. 8, *1*) и родамин 3B (рис. 9, *3*). остоин внимания тот факт, что для всех трех родаминов (B, G и 3B) льтрафиолетовый спектр слоев, полученных возгонкой при высоких емпературах, один и тот же. Это свидетельствует о термическом превраении упомянутых родаминов с образованием новых соединений типа ейко-оснований, обладающих тождественными спектрами поглощения.

Скорость этой реакции растет с повышением температуры. Что ж касается слабого поглощения в видимой части спектра (рис. 7, *1*) то оно обусловлено непрореагировавшим красителем. Следовательно получаемые на кварцевых пластинках слои должны представлять собо смеси красителя и неокрашенного вещества. Так как по сравнению с неок рашенным веществом содержание красителя в слое мало, то полученны возгонкой слой является компактным раствором красителя в неокрашен ной среде, подобно окрашенным желатиновым и целлофановым пленкам спектр которых сходен со спектром поглощения растворов [7]. Отсюд понятна близость спектра поглощения слоев, полученных возгонкой пр высоких температурах, со спектрами поглощения растворов.

Близость спектра поглощения слабоокрашенного компактного сло к спектру раствора была показана нами ранее для ряда других красителей в частности, для метиленового голубого, образующегося при окислени лейко-основания в твердом состоянии [5].

Замечательным свойством неокрашенных веществ, образующихся пр нагревании родаминов В, G и 3В, является их переход в соответствующи краситель при растворении в воде, устанавливаемый совпадением спект ров водных растворов этих красителей и веществ, оседающих на кварце вых пластинках в результате возгонки. Вероятно, благодаря этому свой ству изменение родаминов при нагревании оставалось долгое время не замеченным.

Не менее важным свойством неокрашенных веществ, образующихс из родаминов при нагревании, является их чувствительность к свету При освещении неокрашенные вещества переходят в соответствующи красители.

Природа неокрашенного вещества точно не установлена. Совокупност описанных фактов свидетельствует об образовании веществ, имеющи сходство с лейко-основаниями. В условиях вакуума отсутствует восста новительная среда, поэтому приходится допустить, что при нагревани имеет место либо реакция диспропорционирования, либо реакция вну ренней перегруппировки. При таком допущении поведение родаминов и G можно было бы объяснить наличием в их молекулах карбоксильно группы, поскольку известно, что в последней кислотные свойства гидро ксильного водорода чрезвычайно усиливаются и группа COOH сообща молекуле отчетливо выраженные кислотные свойства. Такому объясн нию противоречит, однако, тот факт, что родамин 3В, содержащи подобно родамину 6G, заместитель $COOC_2H_5$, частично переходит в нео рашенное вещество (рис. 9, *3*), в то время как родамин 6G возгоняется бе изменений (рис. 9, *2*). Возможно, что имевшийся в нашем распоряжени родамин 3В содержит некоторое количество родамина В. Об этом свид тельствует тот факт, что если после первой возгонки произвести втору возгонку, то полосы при 317, 277 и 235 mμ не появляются, и спектр стан вится обычным. Относительная легкость превращения родамина В и сил ное поглощение образовавшегося вещества в ультрафиолетовой облас объясняет совпадение поглощения родаминов В и 3В в этой облас спектра.

Полученные результаты показывают, что кривые спектра поглощени возогнанных слоев красителей в общих чертах, а иногда и достаточ близко, воспроизводят кривые поглощения растворов красителей в во или спирте. Между тем спектры поглощения возогнанных слоев виолан рона, изовиолантрона и пирантрона, полученные Акамату и Ионкучи [8 настолько резко отличаются от спектров растворов, что их сопоставлен становится абсолютно невозможным. Нам кажется, что такое сильн расхождение между спектрами растворов и твердых слоев вызвано изм нением красителей в процессе возгонки. Если же слои получать не во гонкой, а натиранием, то, вместо расплывчатых, лишенных характерн максимумов кривых поглощения, наблюдаются кривые, которые впол

могут быть сопоставлены с кривыми поглощения растворов. Поэтому для исследования фотопроводимости виолантрона и определения ее длинноволновой границы более целесообразно применение слоев, полученных натиранием.

Спектры поглощения фталоцианина и его металлических комплексов обнаруживают в видимой области несколько более или менее сильно выраженных максимумов, которые могут быть сопоставлены с известными полосами поглощения растворов.

В заключение заметим, что возогнанные слои некоторых красителей, например пурпурина и тиоиндиго, являются слегка мутными (рассеивающими), что свидетельствует о наличии в них крупных коллоидальных частиц [9].

Данная работа является первой попыткой систематического исследования спектров поглощения слоев, полученных возгонкой красителей в вакууме. Она позволила установить ряд новых фактов, существенных для объяснения спектров поглощения компактных слоев красителей. Несомненно, дальнейшие детальные исследования в этом направлении помогут глубже понять связь между спектрами поглощения красителей в твердом и растворенном состоянии.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность А. Н. Теренину за его постоянное внимание и неизменный интерес к данной работе.

ВЫВОДЫ

Промерены спектры поглощения компактных слоев красителей, полученных возгонкой в условиях высокого вакуума. Сопоставление кривых поглощения возогнанных слоев и слоев, полученных осаждением из раствора, показало, что красители могут быть разделены в три группы. В первую группу входят красители, кривые поглощения которых почти не зависят от способа получения компактного слоя, причем эти кривые отличаются от кривых поглощения спиртовых растворов. Во вторую группу входят красители, кривые поглощения которых зависят от способа получения компактного слоя. Особенностью этих красителей является сходство кривых поглощения возогнанных слоев с кривыми поглощения растворов. В третью группу входят красители, спектральные кривые поглощения которых зависят от температуры возгонки. Для ряда красителей в твердом состоянии спектры поглощения получены впервые.

Поступила
15.II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Holmes, A. R. Peterson, Journ. Phys. Chem., 36, 1248, 1932.
2. А. Т. Вартанян, Журн. техн. физики, 20, 847, 1950.
3. В. Б. Евстигнеев, А. А. Красновский, ДАН, 58, 1399, 1947.
4. И. И. Дилунг, Б. Я. Даин, ДАН, 95, 1001, 1954.
5. А. Т. Вартанян, Изв. АН СССР, сер. физич., 18, 731, 1954.
6. Т. П. Кравец, А. Л. Песькина, З. В. Жидкова, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, 493, 1950
7. С. С. Баранов, С. В. Хлудов, Э. В. Шпольский, Атлас спектров пропускания прозрачных окрашенных пленок, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948.
8. H. Akamatu, H. Inokuchi, Jour. Chem. Phys., 20, 1481, 1952.
9. М. В. Савостьянова, Изв. АН СССР, сер. физич., 17, 747, 1953.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПАРОВ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Н. А. Прилежаева

Исследование фотохимического распада сложных молекул важно ка для изучения их структуры, так и для решения многих вопросов химиче ской кинетики. Из многочисленных классов сложных молекул наиболь ший интерес для фотохимических исследований представляет группа про стых производных бензола, так как эти соединения обладают, как правило структурными спектрами поглощения и интенсивной флуоресценцией в па рах и в растворах. Для этих молекул в значительной мере выяснено распо ложение и характер энергетических уровней и исследованы процессы пере дачи энергии как внутримолекулярные, так и при воздействии посторон них газов [1].

Систематические исследования процессов фотохимического распад производных бензола проводились в лаборатории спектроскопии Сибир ского физико-технического института в течение ряда лет. Полученны результаты были частично опубликованы [2—6] ранее. Некоторые резуль таты приводятся в данной работе впервые.

В настоящее время в связи с развитием новых взглядов на энергети ческие состояния и на процессы перераспределения энергии в сложны молекулах возникла необходимость в дополнении, пересмотре и обоб щении ранее полученных результатов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для сложной молекулы первичный фотохимический процесс, пови димому, может заключаться или в отрыве одной из атомных групп и распаде молекул на две ненасыщенные, неустойчивые группы, или такой перестройке ее электронной оболочки, при которой она распадаетс сразу на две валентно-насыщенные, устойчивые частицы. Первый случа реализуется значительно чаще.

В связи с этим при изучении процессов фотохимического распад паров часто применяется метод индикаторов, показывающих наличие те или иных активных частиц — свободных углеводородных радикалов атомарного водорода, галогенов и др. Хотя метод индикаторов не отли чается высокой чувствительностью и, кроме того, часто связан с различ ными экспериментальными трудностями, он обладает тем основным до стоинством, что позволяет сделать однозначное заключение о первично фотохимическом процессе.

Другой, часто употребляемый метод — манометрический, основанны на регистрации изменения давления в системе, — является более чувстви тельным и более надежным. Однако без последующего химического ана лиза он не позволяет сделать прямых заключений о характере первичног фотохимического процесса.

В наших исследованиях мы применяли, как правило, оба метода. Пр работе по первому методу пары исследуемого вещества протягивалис насосом через кварцевую трубку, содержащую индикатор. На пути д индикатора пары подвергались освещению. В наших работах источнико

зета являлся искровый разряд между электродами из различных металлов. ля более точной характеристики действовавших длин волн между искрой кварцевой трубкой помещались различные светофильтры. Индикатора- и в наших случаях являлись окислы вольфрама и молибдена для обна- ужения атомарного водорода, тонкие металлические пленки, нанесенные вакууме, для обнаружения свободных углеводородных радикалов и азличные реагенты на группы, обладающие кислотными и щелочными зойствами. При этом исследовалось наличие распада по схеме:

$$C_6H_5R + h\nu \rightarrow C_6H_5 + R, \quad (1)$$

це R — заместитель, или

$$C_6H_5R + h\nu \rightarrow C_6H_4R + H. \quad (2)$$

ыделение атомарного водорода было установлено только в случае бен- ола.

Наличие процессов по схеме (1) было показано почти для всех исследо- анных соединений.

При работе манометрическим методом пары, находящиеся в небольшом амкнутом объеме, подвергаются освещению в течение определенных про- ежутков времени (5—10 мин.), после чего данный объем через ловушку жидким воздухом соединяется с манометром Мак-Леода. При помощи анометра измеряется давление образовавшихся неконденсирующихся азов. Наклон получающихся прямых $p\ (t)$ позволяет судить о скорости отохимического процесса.

В табл. 1 приведен список исследованных соединений с указанием етода исследования и полученных при этом результатов (положительных ли отрицательных).

Таблица 1

Вещество	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	C_6H_5OH	$C_6H_5NH_2$*	$C_6H_5NO_2$	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J
етод индик.	+	—	—	+	+	+	+	+
аном. метод	+	+	+	+	+	—	+	+

* Фотохимический распад паров анилина в нашей лаборатории не исследовался. анные о фотохимическом распаде приведены из работы Б. С. Непорента [7].

Таким образом наличие фотохимического распада было установлено ля всех исследованных соединений. В табл. 2 приведены данные о ско- ости фотохимического распада для некоторых из исследованных соеди- ений, полученные из манометрических измерений. Величина dn/dt дает исло молекул неконденсирующихся газов, возникающее ежесекундно ри освещении. Для возможности сравнения их друг с другом, данные тнесены к упругости пара исходного вещества в 10 *мм* рт. ст.

Таблица 2

Вещество	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	C_6H_5CH	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J
ln/lt искра Zn	$0{,}15\cdot10^{13}$	$10\cdot10^{13}$	$32\cdot10^{13}$	0	$10{,}4\cdot10^{13}$	$96\cdot10^{13}$
ln/lt искра Al	$0{,}8\cdot10^{13}$	$88\cdot10^{13}$	$32\cdot10^{13}$	0	$20{,}4\cdot10^{13}$	$74\cdot10^{13}$

От значений dn/dt, дающих число образующихся за 1 сек. молекул неконденсирующихся газов, можно перейти к числу ежесекундно распадающихся молекул исходного вещества, сделав соответствующие предположения о механизме фотохимического распада. Абсолютные значения величин dn/dt зависят, конечно, от мощности примененного источника света и от условий освещения. Но их относительные значения могут служить базой для определенных заключений, так как опыты с различными веществами были поставлены практически в одинаковых условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения dn/dt, приведенные в табл. 2, определяются двумя факторами: величиной коэффициента поглощения паров исследуемого вещества и величиной квантового выхода данного фотохимического процесса. Так как коэффициенты поглощения для сходных по своей структуре соединений оказываются, как правило, одного порядка, то различие в значениях dn/dt должно быть связано с различием в механизме распада. В частности, обращает на себя внимание большая разница в значениях dn/dt для бензола и толуола. Исследование при помощи индикаторов показало, что первичным процессом для бензола является отрыв атома H с последующим образованием H_2. При исследовании паров толуола нам не удалось обнаружить ни свободных групп CH_3, ни атомарного водорода. Быстрое повышение давления, очевидно, вызвано более глубокими процессами распада, возможно, имеющими цепной характер. Малые значения скорости распада для бензола указывают на значительную устойчивость кольца, которая сразу же нарушается при введении заместителей.

Поведение галогенных производных отличается некоторыми особенностями. Так, все они способны к распаду с выделением свободного галогена. Но для хлорбензола этот первичный процесс сопровождается такими вторичными процессами, при которых не образуется никаких неконденсирующихся газов. Для бром- и иодбензола кроме выделения галогена возможны и другие первичные процессы, развивающиеся в дальнейшем с образованием значительного количества неконденсирующихся газов, причем для иодбензола эти процессы более вероятны, чем для бромбензола.

Фотохимически активные длины волн во всех случаях попадают в область диффузных полос или в область сплошного поглощения исследованных соединений. Поэтому естественно ожидать процессов предиссоциации или фотодиссоциации, вкладывая, однако, в эти термины несколько более широкое содержание, чем они имеют для простых молекул.

Наличие сплошного или диффузного спектра у сложной молекулы является показателем процессов внутренней перегруппировки энергии. При этом энергия с течением времени может концентрироваться на тех или иных связях, что будет сопровождаться распадом того или иного типа. Поэтому, как нам кажется, существенное различие между простыми и сложными молекулами заключается в том, что у последних возможны несколько типов фотохимического распада, протекающих одновременно и под действием одних и тех же длин волн.

Подтверждение этой точки зрения можно видеть на ряде примеров фотодиссоциации сложных молекул. Так, например, при освещении паров ацетона в области 2700—2500 Å протекают одновременно как процесс отрыва метильной группы, так и более сложные процессы, приводящие в конечном итоге к образованию H_2, CO, CH_4 и C_2H_4 [8]. В парах анилина процесс отрыва аминогруппы протекает преимущественно под действием длин волн в области 2800—2500 Å, а более глубокие процессы распада в более коротковолновой области, но оба типа процессов не исключают друг друга, а реализуются с различной вероятностью [7]. Еще более отчетливо наличие одновременно нескольких механизмов распада про-

является на примере галогенных производных бензола, в частности C_6H_5J. Действительно выделение иода происходит как при освещении искрой Zn, так и искрой Al, причем в последнем случае более интенсивно. В то же время распад с образованием неконденсирующихся продуктов происходит с большей скоростью под действием искры Zn. При освещении паров нитробензола протекают одновременно как процессы распада с выделением нитрогруппы [4,5], так и процессы отрыва атома кислорода с последующими вторичными реакциями [9]. Но кроме этих двух типов распада имеют место и другие фотохимические процессы, сопровождающиеся выделением значительных количеств неконденсирующихся газов. Число подобных примеров можно было бы значительно увеличить.

Таким образом для сложных молекул следует признать ошибочным распространенное мнение, что различные длины волн всегда вызывают различные фотохимические процессы. Можно говорить лишь о преимущественной вероятности того или иного процесса среди ряда протекающих одновременно различных процессов распада. В этом смысле процесс фотодиссоциации у сложных молекул не более селективен, чем процессы термического распада.

ВЫВОДЫ

В работе сопоставлены результаты ряда исследований по фотохимическому распаду паров бензола и его простых производных. Показано, что фотохимический распад этих соединений может протекать одновременно различными способами под действием одних и тех же длин волн. Эта особенность поставлена в связь с процессами внутренней перегруппировки энергии в этих молекулах.

Высказано предположение, что и для других сложных молекул возможно одновременное осуществление нескольких типов фотохимического распада.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева
Сибирский физико-технический институт

Поступила
15. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Непорент и Б. И. Степанов, Усп. физ. наук, 43, 380, 1951.
2. Г. И. Красина, Журн. физ. химии, 13, 483, 1939.
3. Н. А. Прилежаева, Журн. физ. химии, 13, 486, 1939.
4. О. Н. Шелегова, ЖЭТФ, 9, 1527, 1939.
5. И. О. Гориславец и Н. А. Прилежаева, Изв. АН СССР, сер. физич., 5, 115, 1941.
6. О. П. Семенова и Г. С. Цикунов, Журн. физ. химии, 18, 311, 1944.
7. Б. С. Непорент, Журн. физ. химии, 13, 965, 1939.
8. В. М. Кудрявцева и Н. А. Прилежаева, Acta phys. chim. URRS, 8, 211, 1938.
9. S. Hastings a. F. Matsen, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 3514, 1948.

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ СПЛОШНЫХ СПЕКТРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ*

Б. С. Непорент

1. Происхождение широких сплошных полос в электронных спектрах и в частности, в спектрах сложных ароматических соединений служит предме том ряда исследований, начиная с конца прошлого века. Явление при это рассматривалось сначала с классической, а потом с квантовой точки зрения причем до недавнего времени подвергался дискуссии вопрос о соотноше нии внутримолекулярных процессов и влияния окружающей среды образовании сплошных широких полос. А. Н. Теренин в обзорной стать [1], рассматривая результаты ряда работ и своих собственных исследо ваний флуоресценции паров органических соединений, указывал, чт превращение дискретного спектра в диффузный и сплошной происходи вследствие предиссоциации, а также при расширении и перекрытии вра щательно-колебательных уровней, облегчающихся при усложнении мо лекулы, при увеличении запаса ее колебательной энергии и при воздей ствии посторонних частиц.

Эти представления были развиты автором настоящей статьи при систе матических исследованиях [2—5] флуоресценции паров ароматически соединений в зависимости от длины волны возбуждающего света, темпе ратуры, собственной упругости паров и давления посторонних газов В этих исследованиях, обзор которых дан в [6,7], проведенных с веще ствами, длинноволновая часть спектра поглощения которых дискретна а более коротковолновая имеет диффузный и сплошной характер, был установлено, что при возбуждении в области сплошного спектра погло щения форма спектров флуоресценции — также сплошных — не зависи от длины волны возбуждающего света. При этом ряд других свойст молекул: выход свечения, его длительность, вероятность передачи избытк колебательной энергии при столкновениях и т. п., — оказывается моно тонной функцией запаса колебательной энергии, независимо от того каким способом эта энергия сообщена молекуле — оптическим или тер мическим. В этих работах основная роль в образовании сплошных спект ров приписывается установлению связи между нормальными колебания ми молекул, сопровождающемуся расширением уровней, их перекры тием и образованием широких зон колебательной энергии, по которы молекулы распределяются в соответствии с законами статистическог равновесия. Свойства молекул при этом монотонно зависят от запаса и колебательной энергии, различные преобразования которой происходя с большой легкостью, без квантовых ограничений.

В 1951 г. [8] автором было окончательно экспериментально доказано что характер спектров сложных ароматических соединений полность определяется внутримолекулярными взаимодействиями и что среда играе в этом смысле подчиненную роль. Была предложена классификация согласно которой многоатомные молекулы подразделяются на просты и сложные в зависимости от степени взаимодействий между собственным

* Часть доклада автора на IV Совещании по люминесценции в Минске 21 июн 1955 г.

колебаниями и, соответственно, дискретного или сплошного характера электронных спектров. Такое деление полностью ликвидирует недоразумения, связанные с вопросом о влиянии растворителя на спектры: дискретные спектры простых молекул под влиянием межмолекулярных взаимодействий могут приобретать диффузный или сплошной характер, характер же сплошных спектров сложных молекул при переходе от разреженных паров к плотным или к растворам изменяется лишь незначительно и при этом тем меньше, чем сильнее внутримолекулярные взаимодействия. Эти результаты были подтверждены исследованием [9] влияния на спектры флуоресценции ароматических соединений добавления постороннего вещества (эфира) при постепенно увеличивающейся концентрации с переходом через критическое состояние от газообразной фазы к жидкой.

2. Одновременно с доказательством определяющей роли внутримолекулярных взаимодействий в образовании сплошных спектров в работе [8] было установлено, что, кроме зеркально-симметричных спектров поглощения и флуоресценции, подчиняющихся правилу Левшина [10], некоторым соединениям свойственны спектры, характеризуемые соотношениями ширины $\Delta\nu = k\nu^2{}_m$, где $\Delta\nu$ — ширина полосы, ν_m — частота, близкая к максимуму полосы, а k — коэффициент, имеющий постоянную величину для всех спектров данного вещества — поглощения и флуоресценции в парах и в различных растворах. Поскольку $\Delta\lambda \approx \Delta\nu/\nu^2 = k$, рассматриваемые спектры обнаруживают зеркальную симметрию полос поглощения и флуоресценции в шкале длин волн. На основании того, что единственным фактором, определяющим ширину полос в этих спектрах, является их положение, в работе [8] был сделан вывод, что их образование следует связывать с расширением электронных уровней, связанным с сильными внутримолекулярными взаимодействиями. В соответствии с этим, на основании классической аналогии было предложено называть спектры такого рода «спектрами затухания».

Представления о природе зеркально-симметричных спектров, развитые В. Л. Левшиным [10], предусматривают относительно слабую связь электронной и колебательной энергий в соответствующих молекулах, причем взаимодействие между нормальными колебаниями приводит, как было показано в [8], к наиболее совершенной форме зеркальной симметрии рассматриваемых спектров, которые, в соответствии с классической аналогией, было предложено назвать «модуляционными спектрами».

В работе [8] была дана формулировка следствий принципа Франка-Кондона для сложных молекул, и было показано, что ширина модуляционных спектров, так же как и расстояние между их максимумами, определяется изменением равновесной конфигурации молекулы при изменении ее электронного состояния. Была также предложена схема, описывающая образование модуляционных спектров при помощи конфигурационной координаты, которая в простейших случаях может быть связана с определенной геометрической характеристикой молекулы, а в более сложных представляет собой обобщенный параметр, характеризующий всю колебательную систему или ту часть нормальных колебаний, которая связана с электронным переходом в молекуле. Позже Б. И. Степанов [11], исходя из аналогичных представлений, предпринял попытку решить задачу о форме модуляционных спектров в более общем виде. Все эти результаты представляют, естественно, лишь некоторое приближение и требуют значительных уточнений, однако природа физических процессов, определяющих появление модуляционных сплошных спектров сложных молекул, представляется в настоящее время достаточно выясненной.

В работе [8] была также сделана попытка конкретизировать внутримолекулярные взаимодействия, приводящие к появлению спектров затухания, предположив весьма сильную связь между электронными и колебательными состояниями молекулы. Вероятность такого обмена энергией

должна иметь значение порядка частоты молекулярных колебаний, т. е. 10^{13} — 10^{14} *сек*$^{-1}$. Это предположение встречается, однако, с некоторыми трудностями, которые будут рассмотрены ниже. Во всяком случае характер внутримолекулярных процессов, приводящих к расширению электронных уровней и образованию спектров затухания, до последнего времени не был выяснен в такой степени, как это имеет место для модуляционных спектров.

3. Вопрос о происхождении спектров затухания может быть рассмотрен в настоящее время на основании ряда полученных с 1951 г. результатов

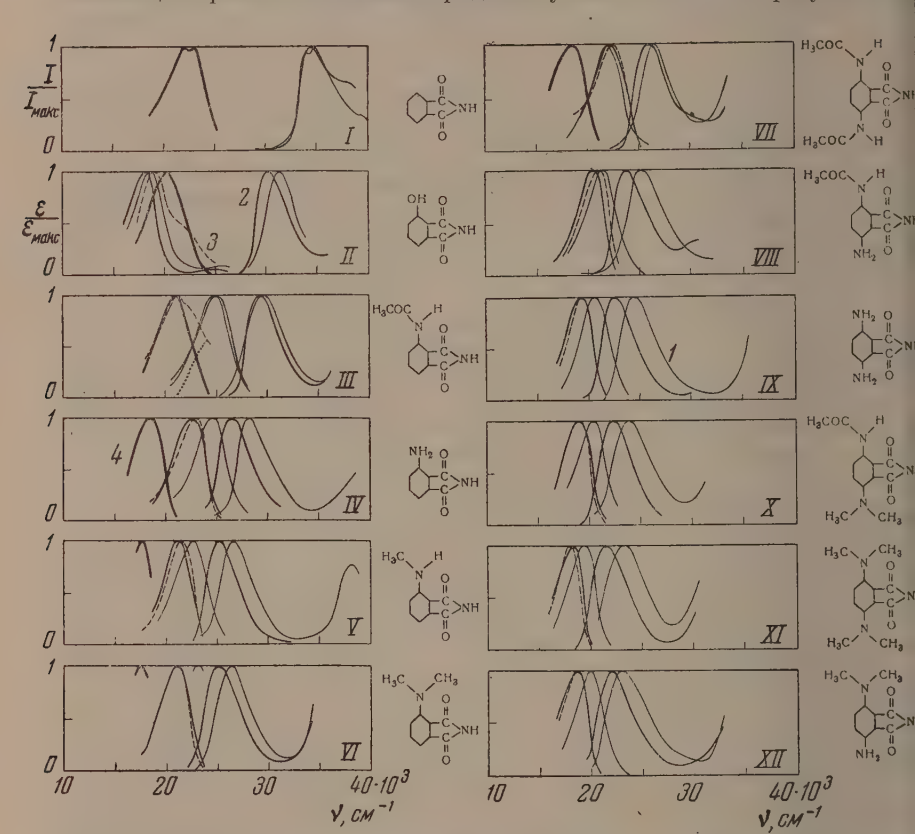


Рис. 1. Спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции фталимида и его производных по [6, 7]. *1* — поглощение и флуоресценция паров, *2* — поглощение и флуоресценция растворов в эфире при 293° К, *3* — суммарное свечение растворов в эфире при 77° К, *4* — фосфоресценции растворов в эфире при 77° К

Изучение спектров поглощения и флуоресценция фталимида и семейства его производных, проведенное автором совместно с В. П. Клочковым и В. В. Зелинским [12], показало, что вещества, которым свойственны модуляционные спектры в растворах, обладают ими и в газообразном состоянии и что переход от модуляционных спектров к спектрам затухания происходит параллельно со смещением в сторону длинных волн спектра поглощения паров относительно спектра незамещенного фталимида. Этот переход связывается с усилением внутримолекулярных взаимодействий, происходящих под влиянием замещающих групп и вызывающих нарушение симметрии π-электронного облака относительно симметрии основного скелета молекулы. Кроме этого, автором совместно с А. И. Инюшиным [13] было установлено, что в том же ряду происходит постепенно

меньшение относительного выхода фосфоресценции, и при переходе к ществам, характеризуемым спектрами затухания, способность молекул длительному свечению исчезает. Все эти результаты иллюстрируются нными рис. 1, заимствованного из [13]. Последние два вещества *XI* *XII* обладают спектрами затухания, вещества *II*—*VII* — модуляционными, вещества *VIII*—*X* имеют промежуточный характер и, наконец, езамещенный фталимид-1, обладая структурой спектра, относится к ростым молекулам.

Исследования автора и Н. А. Борисевича [14] показали, что по знаениям коэффициента поглощения, выхода и длительности свечения расворов не наблюдается резких различий между этими двумя группами олекул. Спектры выхода паров нескольких изученных производных талимида, принадлежащих к различным спектральным классам, резко азличны. Для веществ, которым свойственны спектры затухания, при том характерно продвижение границы антистоксова падения выхода алеко в область спектра флуоресценции.

Результаты исследований П. П. Феофилова [15] свидетельствуют, то молекулы, которые относятся к различным спектральным классам, е отличаются существенно по виду поляризационных спектров и велиине предельной поляризации, хотя при этом остается невыясненным, ак ориентированы относительно осей молекулы диполи, описывающие лектронный переход. Следует еще заметить, что П. П. Феофилов и . Г. Фаерман [16] установили, что при резких нарушениях симметрии пектра трифенилметановых красителей также происходит переход от одуляционных спектров к спектрам затухания, т. е. явление имеет остаточно общий характер. Эти результаты иллюстрируются кривыми ис. 2, построенного по данным работы [16].

В настоящее время нет оснований считать, что переход к спектрам атухания связан с простым усилением внутри одного ряда соединений нутримолекулярных взаимодействий, подобных тем, которые обуславивают появление сплошных модуляционных спектров. В [8] такого ода точка зрения рассматривалась нами, как одна из возможных в связи тем, что известные в то время спектры затухания были для семейства кридинов шире, чем модуляционные. Аналогичные соотношения наблюаются (рис. 2) в трифенилметановых красителях. Однако исследования оказали, что в случае семейства замещенных фталимидов переход к спектам затухания может сопровождаться и уменьшением ширины полосы р. спектры флуоресценции *II*, *III*, *IV* и *XI*, *XII* рис. 1). Этот факт видетельствует, что конфигурационное распределение, ответственное а образование модуляционных спектров, не только перекрывается более широким распределением, ответственным за появление спектров затухаия. Очевидно, изменения структуры молекулы, приводящие к образоанию спектров затухания, вызывают одновременно сужение конфигурационного распределения. Целесообразно поэтому прежде всего рассмотреть условия, при которых происходит это сужение.

4. В случае модуляционных спектров конфигурационное распределение пределяется изменением равновесных межатомных расстояний при изменении электронного состояния молекулы. Неизменность положений и коростей ядер при электронном переходе, требуемая принципом Франка-Кондона, приводит при этом к изменению среднего запаса колебательной нергии молекулы при наиболее вероятном электронном переходе. Так, случае бензола и его простых производных электронный переход сопровождается изменением радиуса кольца, следствием чего является появление спектрах этих веществ прогрессий, с разностями частот «дыхательных» колебаний кольца. В более сложных соединениях вследствие взаимодействия колебаний спектры становятся сплошными, причем контур полосы представляет собой кривую, огибающую дискретный спектр простых гомологов. Эти соотношения были подробно рассмотрены нами в [8].

Конфигурационное распределение может быть узким в случаях, есл при электронном переходе равновесная конфигурация молекулы изменяет ся несущественно или если изменения этой конфигурации таковы, чт они приводят к малому изменению запаса колебательной энергии моле кулы. Такие изменения, очевидно, осуществляются, если в процесс электронного перехода изменяются равновесные положения ядер по коор динатам, управляющим низкочастотными колебаниями, характеризуемы ми пологими кривыми потенциальной энергии. В случае возбуждени

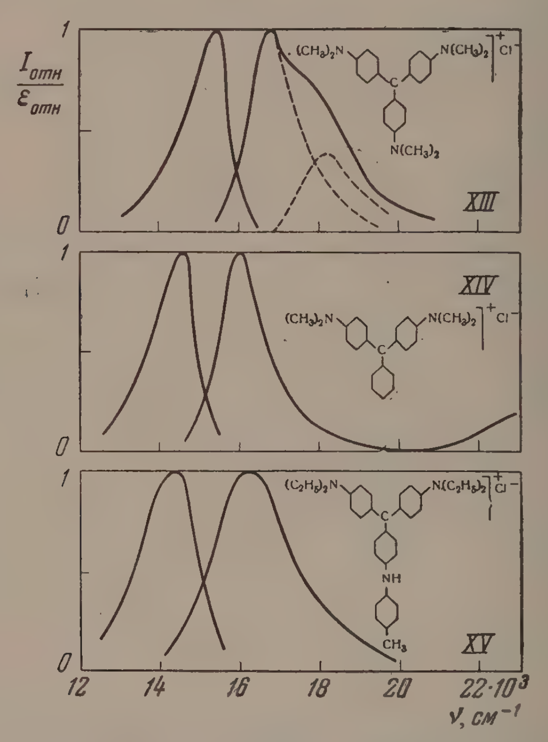


Рис. 2. Спектры флуоресценции и поглощения растворов трифенилметановых красителей по [12]. *XIII* — метиловый фиолетовый, *XIV* — малахитовый зеленый, *XV* — ночной голубой

при электронном переходе относительно высокочастотных колебани конфигурационное распределение, как указывалось, является достаточн широким.

Именно в связи с этим в [8] было указано, что относительно небольша ширина полос в спектрах ряда соединений с неконденсированными ядрам обусловлена тем, что изменения электронного состояния молекул эти веществ сопряжены лишь с возбуждением междуядерных, крутильны и деформационных низкочастотных колебаний, поскольку линии конъ югированных связей, ответственные за появление первой полосы поглоще ния, не замыкаются в этих случаях в отдельных кольцах, а связывают и между собой или охватывают весь скелет молекулы в целом. Следуе отметить, что возбуждение π-оболочек отдельных ядер в рассматриваемы соединениях связывается обычно со второй или следующими полосам поглощения, простирающимися в сторону коротких волн.

Для иллюстрации на рис. 3 приведены спектры нескольких соединений постепенно увеличивающимся числом неконденсированных ядер, заканивающегося хлорофиллом и комплексами молекул псевдоизоционина, ложенных в «стопку».

Широкие спектры 3-аминофталимида (*IV*) связаны с резким изменеием конфигурации скелета молекулы при возбуждении π-электронного блака определяющего сущетвенные элементы ее струкуры. В этом случае ширика конфигурационного распределения даже больше, чем молекулы бензола. Несколько еньшее изменение конфигураии при переходе из одного лектронного состояния в другое спытывает молекула 3,6-диаиноакридина (*XVI*), поскольку епь конъюгации уже не замыается в одном кольце. Еще еньшая связь между координаами, определяющими изменение апаса колебательной энергии электронными состояниями, войственна трифенилметаноому красителю — малахитовому еленому (*XIV*). Здесь при возуждении в первой полосе поглощения, вероятно, изменяется лавным образом лишь расстояие между ядрами, с которыми вязаны лишь низкочастотные олебания. В случае хлорофила (*XVII*) возбуждение общей -электронной оболочки, охваывающей весь скелет молекулы, ызывает еще меньшее изменеие запаса колебательной энерии, поскольку отдельные ядра вся конструкция молекулы вязаны целым рядом связей, е затрагиваемых при возбужении. Наконец, в последнем лучае молекул псевдоизоцианина, собранных в «стопку», лектронный переход поляризоан по оси стопки и очень слабо вязан с колебаниями ядер олекул, образующих комплекс. Ширина спектра поглощения и рактически совпадающей с им полосы резонансной флуоресценции может составлять в этом случае всего 120—140 $см^{-1}$, в то время ак ширина спектров 3-аминофталимида (*IV*) равна примерно 4000 $см^{-1}$*.

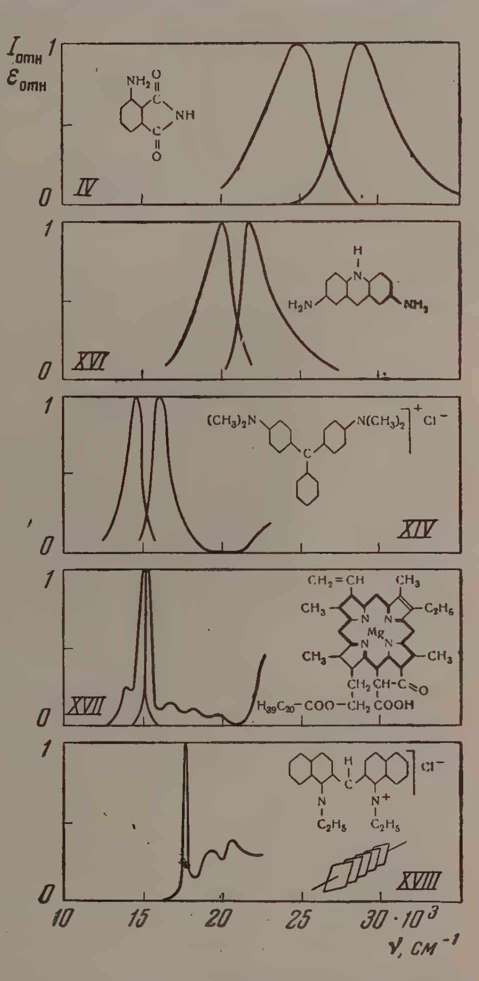


Рис. 3. Спектры поглощения и флуоресценции растворов ароматических соединений. *IV* — 3-аминофталимид по [12]; *XVI* — 3,6-диаминоакридин по [8]; *XIV* — малахитовый зеленый по [16]; *XVII* — хлорофилл по [17]; *XVIII* — комплекс псевдоцианина по [18]

* Заметим, что принадлежность некоторых из спектров рис. 3 к группе модуяционных должна быть доказана специальными измерениями. Во всяком случае, риведенные данные свидетельствуют, что конфигурационное распределение может ыть весьма узким.

Нет никаких оснований утверждать, что для сужения конфигурацио ного распределения необходима высокая симметрия молекулы. Напроти из совокупности приведенных выше (см. рис.1) данных следует, что даж сравнительно малосимметричным молекулам типа замещенных фталим дов свойственно настолько сильное сужение конфигурационного распр деления, что оно перестает определять ширину сплошных спектров этих в ществ. Более того, это сужение конфигурационного распределения и перехо к спектрам затухания происходят в случае фталимидов именно при усил нии воздействия замещающих групп на π-электронное облако молекулы В случае красителей рис. 2 переход к спектрам затухания также прои ходит при нарушении свойств симметрии скелета молекулы. Происходя щие при этом деформации электронных оболочек приводят, очевидно к нарушению связи электронных состояний с высокочастотными колеба ниями, определяющими широкое конфигурационное распределение. (случае бензола эту роль играют «дыхательные» колебания с частото 992 $см^{-1}$, возбуждаемые при электронном переходе вследствие изменени радиуса кольца, связанного, кроме σ-связей, также и π-связями, изменяю щими свои свойства при возбуждении π-оболочки. В случае фталимидо (*II—VII*) и симметричных трифенилметановых красителей (*XIII*, *XIV* эту роль играют, повидимому, некоторые другие колебания). Искажени π-оболочки может привести к тому, что π-связи будут играть главны образом роль фактора, деформирующего углеродное кольцо, образован ное σ-связями. В этом случае электронный переход будет сопровождатьс изменением степени деформации кольца и, следовательно, возбуждение деформационных колебаний. Кроме этого, поскольку в результате элек тронного перехода изменяется степень воздействия замещающих груп на π-электронное облако ароматического остатка, при этом должны воз буждаться также взаимные колебания — крутильные или продольные — этих частей молекулы. Все колебания такого рода характеризуются, как известно, малыми частотами, поэтому относительно небольшие смещения положений равновесия по соответствующим координатам молекулы н могут привести к значительной ширине конфигурационного распределе ния, которое, таким образом, сильно сужается при большом усилени рассматриваемых внутримолекулярных взаимодействий.

5. Рассмотрение внутримолекулярных процессов, приводящих к обра зованию спектров затухания, мы начнем с вопроса о положении и свой ствах соответствующих электронных уровней и механизме процессов при помощи которых осуществляется стоксово смещение спектров флуо ресценции

В случае модуляционных спектров расстояние между нормальным и возбужденным электронными уровнями определяется, как известно, частотой, которая соответствует линии симметрии спектров поглощения и флуоресценции. Выделение в процессе электронного перехода тепловой энергии связано с происходящим при этом изменением конфигурации молекул. Симметрия спектров определяет, как указывает А. Н. Теренин [19], равенство долей энергии возбуждения, выделяющихся в верхнем и нижнем электронных состояниях в цикле поглощение — флуоресценция при наиболее вероятных переходах, отвечающим максимумам спектральных кривых.

Асимметрия спектров затухания делает затруднительным по отношению к ним какие-либо заключения подобного рода. В связи с этим важное значение имеют результаты исследований действия посторонних газов на выход флуоресценции паров замещенных фталимидов, проведенных Н. А. Борисевичем совместно с нами [20]. При этом было установлено в согласии с [3, 5], что при увеличении длины волны возбуждающего света усиление флуоресценции, обусловленное потерей избытка колебательной энергии возбужденной молекулы при столкновениях, постепенно уменьшается, затем исчезает и, наконец, — что не наблюдалось ранее —

роисходит своеобразное ослабление флуоресценции, вызванное увели-ением запаса колебательной энергии возбужденной молекулы при столк-овениях с посторонними частицами. Частота возбуждающего света, ри которой происходит перемена знака явления, определяющая рас-тояние между нормальным и возбужденным электронными уровнями олекулы, расположена в спектрах затухания, в отличие от модуляцион-ых, вблизи максимума полосы поглощения. Этот результат естественен точки зрения принятого нами предположения, что спектры затухания вляются результатом расширения электронных уровней, поскольку при ерегулярных внутримолекулярных взаимодействиях более вероятными олжны быть состояния, близкие к невозмущенным.

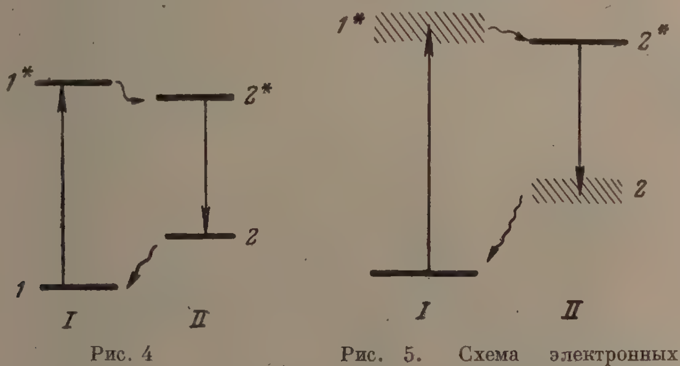


Рис. 4

Рис. 5. Схема электронных уровней для спектров затухания

Вместе с тем полученный результат приводит к трудностям при объяс-ении происхождения смещенной относительно поглощения полосы флуо-есценции. Эти трудности легко разрешить, предположив, что максимум олосы флуоресценции также определяет расстояние между соответствую-щими уровнями, поскольку ширина этой полосы подчиняется тем же акономерностям, что и ширина полосы поглощения. Такое предполо-кение приводит формально к схеме рис. 4 с четырьмя уровнями. Уровни и *1** принадлежат при этом молекуле, которая находится в нормальном лектронном состоянии, уровни *2* и *2** — молекуле, в которой после оглощения кванта произошла некоторая перестройка и связанное с этим зменение положения электронных уровней. Таким образом мы приходим выводу, что положение электронных уровней молекулы, которой свой-твенны спектры затухания, зависит от электронного состояния, в котором та молекула находится. Стоксово смещение спектра флуоресценции существляется при этом вследствие изменения положения электронных ровней, которое происходит в процессе перестройки молекулы после оглощения или излучения кванта. В случае модуляционных спектров оложение электронных уровней молекулы рассматривается в согласии опытом, как не зависящее от ее электронного состояния, а стоксово мещение, связанное с изменением равновесных ядерных расстояний, пределяется уже в процессе электронных переходов.

Общая картина образования спектров затухания представляется ледующим образом. В результате поглощения кванта молекула перехо-ит из нормального состояния *1* в возбужденное *1**, которое неустойчиво следствие несоответствия между строением молекулы и изменившимися результате электронного перехода свойствами ее электронной оболочки. Поэтому за процессом *1*→*1** следует перестройка молекулы — ее переход ез излучения из состояния *1** в устойчивое возбужденное состояние *2**, ричем уровни энергии *1* и *1** становятся ей несвойственными. Затем роисходит переход с излучением *2**→*2*. В результате невозбужденный ровень *2* оказывается неустойчивым вследствие изменения свойств элек-

тронной оболочки молекулы. Происходит обратная перестройка молекул и переход без излучения в устойчивое состояние *1*. Состояния *1** и являются переходными, неустойчивыми и характеризуются малой дли тельностью, приводящей к расширению электронных уровней в соотве ствии со сформулированными нами ранее [8] основными предположениям о природе спектров затухания. Соответствующая схема приведена н рис. 5.

Уже в рамках рассматриваемой схемы естественное объяснение полу чает различие в положении границы антистоксова падения выхода флу оресценции для молекул, характеризуемых спектрами различного харан тера. В случае спектров затухания, флуоресценции и поглощению отве чают различные электронные переходы, и если принять, что падени квантового выхода в антистоксовой области обусловлено необходимость превращения колебательной энергии молекулы в электронную, то стано вится понятным перемещение в этом случае границы антистоксова падени квантового выхода в область, близкую к максимуму полосы флуоресцен ции. В случае модуляционных спектров, эта граница расположена, со ответственно, вблизи оси симметрии спектральных кривых.

6. Предложенная схема описывает исследуемые системы только формальн но. Возникает естественный вопрос о природе изменений электронног облака молекулы в процессах электронного перехода с излучением ил поглощением кванта, о природе состояний *I* и *II* и, наконец, о механизм перестройки молекулы — переходов без излучения между этими состоя ниями. Разрешение всех этих вопросов на основании имеющихся в наше распоряжении фактов затруднительно, поэтому мы ограничимся лиш рассмотрением некоторых относящихся к этому вопросу соображени

Прежде всего в случае спектров затухания поглощение или излу чение кванта (вертикальные переходы $1 \rightarrow 1^*$ и $2 \rightarrow 2^*$ схемы рис. 5) може сопровождаться смещением π-электронного облака молекулы. Тако процесс весьма вероятен, поскольку выше было показано, что сужени конфигурационного распределения, являющееся одним из условий обра зования спектров затухания, происходит вследствие деформации π-элек тронного облака при введении в молекулу активных замещающих групп Изменение электронного состояния такой деформированной систем должно сопровождаться изменением степени влияния замещающих груп и, следовательно, смещением электронного облака. Возбуждаемые пр этом деформационные и крутильные колебания отличаются, как указы вает А. Н. Теренин [21], особо сильной связью с электронными состоя ниями молекул. Мы полагаем поэтому, что в рассматриваемом случа за изменениями электронной оболочки при поглощении или излучени кванта должны следовать существенные изменения конфигурации моле кулы по соответствующим координатам, представляющие часть процесс ее перестройки — горизонтальных переходов $1 \rightarrow 1^*$ и $2 \rightarrow 2^5$ рис. 5.

Изменения конфигурации молекулы сопровождаются дальнейше перестройкой ее электронного облака и, в результате, образованием ново системы электронных уровней.

Следует заметить, что неизменность спектров флуоресценции фтали мидов *XI* и *XII* (рис. 1) при замораживании их растворов свидетельствуе о том, что процесс перестройки молекулы ($1^* \rightarrow 2^*$, $2 \rightarrow 1$) не сопровождает ся такими изменениями ядерной конфигурации, которые были бы невоз можны в условиях жесткой среды.

В случае модуляционных спектров за изменениями π-электронног облака в результате поглощения или излучения кванта также следую изменения конфигурации молекулы (например, увеличения периметр или длины цепочки сопряженных связей). Однако эти изменения таковы что за ними не следует дальнейшая перестройка электронного облака а происходит, как известно, лишь возбуждение некоторых колебани и образование конфигурационного распределения

Согласно изложенному, в молекулах, характеризуемых спектрами затухания, сильная связь с электронными состояниями, соответствующее расширение уровней и почти полное размытие полос в инфракрасной области должны иметь место лишь для отдельных низкочастотных колебаний. Этим молекулам должны быть, следовательно, свойственны, особенно в доступной области относительно высоких частот, дискретные колебательные спектры, которые и были получены для паров фталимида *XII* А. Н. Александровым. Объяснение происхождения спектров затухания, предложенное нами ранее в [8], не согласуется с существованием такого спектра.

Другие свойства — мультиплетность и симметрия электронного облака молекул, характеризуемых спектрами затухания, могут изменяться при поглощении или излучении кванта только в согласии с малой длительностью свечения и большими значениями коэффициента поглощения [14], а также с высокой степенью поляризации свечения [15]. Поэтому состояния *1* и *1** (а также *2* и *2**) должны обладать одинаковой мультиплетностью и такими соотношениями симметрии*, чтобы диполи, описывающие электронные переходы *1*→*1** и *2*→*2**, были параллельны. Эти ограничения не относятся к процессам перестройки молекулы, поскольку соответствующие запреты не распространяются на переходы без излучения. Поэтому процессы перестройки (*1**→*2** и *2*→*1*) могут, кроме изменения конфигурации молекулы и положения электронных уровней, включать в себя также изменение мультиплетности электронного состояния и изменение свойств его симметрии, т. е. системы электронных состояний *I* (*1,1**) и *II* (*2,2**) могут различаться по этим характеристикам. Подчеркнем, что это различие не противоречит весьма большой вероятности переходов без излучения между системами *I* и *II*. Действительно, переходы без излучения, на которые не распространяются запреты интеркомбинации и симметрии, в рассматриваемом случае еще облегчаются происходящим при этом изменением конфигурации молекулы.

Предположение о различной мультиплетности систем состояний *I* и *II* естественным образом объясняет исчезновение длительного свечения, наблюдаемое в семействе фталимидов при переходе к спектрам затухания [13]. Таким образом схема рис. 5 вместе с изложенными соображениями о механизме процессов перестройки молекулы находится в удовлетворительном согласии со всеми известными экспериментальными данными. Отметим, однако, что возможны и другие объяснения отсутствия длительного свечения и некоторых других фактов.

Так, например, смещение электронного облака молекулы при поглощении или излучении кванта можно рассматривать как частичный перенос электрона из одной части молекулы в другую. Такие электронные переходы приближаются к введенным Каша [22] $n\rightarrow\pi^*$переходам, заключающимся в переносе при возбуждении молекулы одного из несвязанных электронов атома N, O или S замещающей группы на развязывающую орбиту π-электронного облака ароматического остатка. При неполным переносе — смещении электронного облака поглощение может быть связано с возбуждением π-электронной системы ($\pi\rightarrow\pi^*$ переход), но некоторые из перечисленных в [22] свойств электронной оболочки, характерные для $n\rightarrow\pi$ переходов, могут иметь место и в рассматриваемом случае. В частности, не исключено такое усиление спин-орбитальных взаимодействий, которое приводит к возникновению в молекулах новых связей, подобных образующимся в соответствующих случаях вследствие возмущений в обо-

* В сложных молекулах взаимодействие нормальных колебаний выравнивает вероятности всех электронно-колебательных переходов, в том числе и разрешаемых участием некоторых типов колебаний. Поэтому соотношения симметрии электронных уровней не определяют в этом случае вероятности переходов, а ориентация диполей, описывающих электронные переходы, связывается обычно с направлениями в молекуле конъюгированных цепей и расположением концевых полярных групп.

лочках тяжелых атомов (например, J—J связь). В результате могут возникать своеобразные системы электронных уровней и, в том числе сходные с системой рис. 5. Триплетные уровни и метастабильные состояния в таком случае не осуществляются.

7. Возвратимся к рассмотрению схемы рис. 5. Следует заметить, что существуют системы, описываемые аналогичными схемами уровней, отличающимися от рассмотренных нами лишь соотношениями вероятностей переходов. Во-первых, возможность преобразования одной системы уровней молекулы в другую при деформации молекулярного скелета рассматривается А. Н. Терениным в упомянутой работе [21] на базе сведений, имеющихся для производных этилена, и в связи с анализом причин размытия спектров и уменьшения квантового выхода флуоресценции ароматических соединений. Кроме этого, аналогичная схема (рис. 6), сходная со схемой рис. 5, описывает круг явлений, в которых взаимодействия между двумя состояниями молекулы более слабы, а сами состояния выражены значительно резче, чем это предполагается в рассматриваемом нами случае. Речь идет о явлениях термохроизма и фотохроизма, свойственных некоторым ароматическим соединениям. Так, для растворов диантрона (XIX), диксантилена (XX)

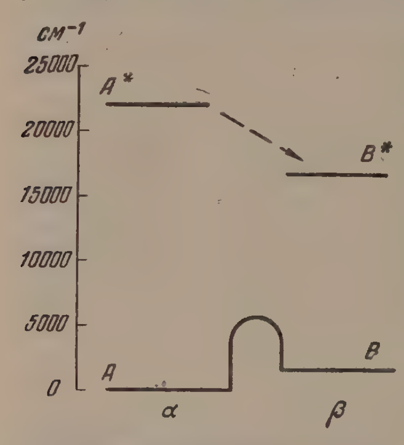


Рис. 6. Схема электронных уровней фототермохромных соединений

(XIX) (XX)

и их производных были обнаружены и изучены обратимые изменения цвета при нагревании от 20 до 150°C, а также при их облучении светом $\lambda < 450$ Å при температурах от 70 до 120°C. В обоих случаях постепенно исчезает полоса поглощения, расположенная около 5000 Å, и появляется полоса вблизи 7000 Å. Анализ температурных зависимостей фото- и термопревращений позволил установить взаимное расположение уровней обоих состояний и высоту барьера между нижними уровнями этой системы (рис. 6). Вопрос о существовании и высоте барьера между верхними уровнями остается пока невыясненным.

Гребб и Кистяковской [23] выдвигают, как наиболее вероятное, предположение, что состояния *A* являются сингулетными, состояния *B* — триплетными. Хиршберг и Фишер [24] указывают, что с этим не согласуется большая скорость реакции $A^* \rightarrow B^*$ (предэкспоненциальный множитель порядка 10^{14}—10^{16}), маловероятная, по их мнению, для интеркомбинационного перехода (см. по этому поводу ниже). Они также отмечают, что высокий барьер между *A* и *B* и отсутствие фотохроизма в твердых

едах свидетельствуют о том, что переходы из состояний α в состояния β пряжены с изменением атомной конфигурации молекулы, и, кроме того, дчеркивают, что эти переходы связаны с перераспределением в молеле электронного облака, о чем свидетельствует установленное для которых соединений увеличение дипольного момента при переходе в рашенную форму. Недавно Тейлакер, Кортюм и Эллихаузен [25] покали для нескольких производных диантрона, что переход в окрашенное стояние не сопровождается изменением магнитной восприимчивости створов, т. е. окрашенное состояние не является в этих случаях триетным.

Предлагаемая нами схема рис. 5 отличается от схемы рис. 6 только значеями вероятностей переходов без излучения между системами уровней и *II*. На основании соображений, приведенных выше (стр. 1057), очевидно, о точка зрения авторов работы [24] о медленности перехода $\alpha \rightarrow \beta$ едва обоснована и что переход $I \rightarrow II$ может быть быстрым. Существенно, о определенная в работе [24] скорость перехода, равная при условии сутствия потенциального барьера 10^{14}—10^{16} $сек^{-1}$, хорошо согласуется значением, необходимым для наблюдаемого в спектрах затухания сширения уровней. Схема рис. 5 не предусматривает существования жду состояниями *I* и *II* ощутимых барьеров, причем это относится температурам до — 195°С. В связи с изложенным следует отметить, о в рассматриваемой схеме рис. 5 остается невыясненным механизм, уществляющий зависимость ширины уровней 1^* и 2, т. е. скорости акций $1^* \rightarrow 2^*$ и $2 \rightarrow 1$ от расстояний между уровнями 1—1^* и, соответвенно, 2—2^*. В классической трактовке эти соотношения получаются предположении неизменности константы затухания осциллятора, опиваемого, как указывалось в [8], закономерностями, аналогичными, стеме с лучистым трением.

Кроме легкости переходов без излучений $1^* \rightarrow 2^*$ и $2 \rightarrow 1$, схема рис .5 ебует запрета переходов с излучением или поглощением между уровняи системы *I* и *II* ($1 \rightarrow 2^*$, $1? \rightarrow 2$), а также запрета обратных переходов без лучения $2^* \rightarrow 1^*$ и $1 \rightarrow 2$. Первое условие непосредственно следует из ображений, приведенных выше, поскольку упомянутые переходы запрены одновременно на основании принципа Франка-Кондона (различие нфигураций), запрета интеркомбинации и симметрии (или, вероятно, угих, если принять схему со спин-орбитальным взаимодействием).

Объяснение же запрета обратных переходов без излучения встречается некоторыми трудностями, если не допустить, что обязательным предрительным условием такого перехода является смещение электронного лака молекулы, происходящее в результате поглощения или излучения анта. Действительно, если малая вероятность перехода $2 \rightarrow 1$ между жними уровнями может быть объяснена различием в их энергии, то овни 1^* и 2^* не могут для исследованных нами молекул сильно различться по энергии, поскольку частота, определяемая в работе [20], относя, очевидно, в рамках схемы рис. 5 не к расстоянию 1—1^*, а к расоянию 1—2. Предположение, что уровень 2^* расположен значительно же, чем 1^*, связано с выводом, что при поглощении наиболее вероятному реходу отвечает потеря колебательной энергии молекулы, которая точно мпенсируется в процессе последующей перестройки. Такое предполоение в достаточной мере искусственно.

8. Перечисленные затруднения не могут лишить схему рис. 5 ее преимуеств, связанных с объяснением всех полученных до сих пор эксперименльных фактов. Приведенные выше соображения о сущности процессов, иводящих к образованию рассматриваемой системы уровней, должны, тественно, уточняться, а сама схема в этом смысле должна рассматриться скорее как рабочая гипотеза. Следует подчеркнуть в связи с этим, о во всем рассмотрении была допущена идеализация, связанная, вопрвых, с отсутствием учета роли колебательной энергии во всех процес-

сах и, во-вторых, с рассмотрением лишь предельных соотношений в спек
рах затухания. Анализ роли колебательной энергии и «динамики» пост
пенного превращения модуляционных спектров (например, *II—VII* рис.
через спектры (*VIII—X*) в предельные спектры затухания (*XI—XII*)
мере изменений в строении молекул должен, несомненно, быть плодотво
ным. Соответствующие исследования нами предполагаются.

Следует, однако, отметить, что полученный в настоящей работе осно
ной вывод, что положение и свойства всех электронных уровней некотор
типов сложных молекул должны зависеть от того, в каком состоян
рассматриваемая молекула находится, а также следствие, что в так
случаях за изменениями электронной системы молекулы, происходящи
непосредственно при поглощении или излучения кванта, должна след
вать дальнейшая перестройка системы электронных состояний молекул
представляются нам существенными для развития взглядов на происхо
дение спектров сложных молекул. С этой, более общей точки зрен
общепринятое положение о независимости всей совокупности электронн
состояний и уровней молекулы от состояния, в котором она находитс
является лишь идеализацией, пригодной для относительно простых систе
Аналогичной идеализацией является, конечно, и независимое рассмотр
ние электронных и колебательных состояний.

Сделаем несколько замечаний, относящихся к классическому рассмо
рению исследуемых явлений. Напомним, что в классической аналог
сложная многоатомная молекула, обладающая модуляционными спе
трами, рассматривалась нами, как линейный осциллятор, собственн
частота которого не зависит от амплитуды, а спектр расширен вследств
модуляции, обусловленной связью с колебательной системой, характ
ризуемой сплошным спектром в области малых частот. В случае прост
многоатомных молекул модулирующий спектр дискретен.

В отличие от этого молекула, обладающая спектрами затухания дол
на быть сопоставлена с нелинейным осциллятором с «мягкой» связь
собственная частота которого уменьшается при увеличении амплитуд
Эта аналогия является, конечно, далекой. Л. И. Мандельштам при ра
смотрении явлений дисперсии [26] указывал, что для нелинейных сист
нельзя ожидать такого простого соответствия результатов квантово
и классического рассмотрения, как это имеет место для линейного осц
лятора. Тем не менее следует отметить, что соответственно предполож
ным нами различным частотам прямых и обратных переходов нелинейно
классическому осциллятору свойственны своеобразные гистерезисные я
ления, обусловленные его связью с рассеивающей энергию системой. П
этом закономерности, определяющие зависимость ширины спектров р
сматриваемых систем от их частоты, могут служить для анализа рассм
риваемых связей.

В заключение следует указать, что если не ограничивать круг исс
дуемых веществ флуоресцирующими соединениями, характеризуемы
устойчивостью возбужденных состояний, обусловленной относительно с
бой связью электронных состояний с колебательными, то не исключе
что спектры затухания окажутся для сложных молекул более распрост
ненными, чем модуляционные.

ВЫВОДЫ

1. Зеркально-симметричные модуляционные спектры свойственны
раниченному числу многоатомных молекул, в которых в результате эл
тронных переходов, связанных с флуоресценцией и обратным ей погло
нием, не изменяется соответствие свойств электронной системы и конф
гурации молекулы. При этом, в соответствии с установившимися пр
ставлениями, спектральные полосы образуются вследствие изменен
при электронных переходах межатомных расстояний без существен
перестройки конфигурации молекулы.

2. При сильном воздействии замещающих групп на остаток молекулы жет происходить сужение конфигурационного распределения, опреляющего ширину модуляционных спектров и появление взаимодействий, иводящих и образованию спектров затухания.

3. Спектры затухания, ширина которых зависит только от положения ответствующих полос, свойственны соединениям, в которых, вследствие льной связи электронных состояний с некоторыми конфигурационными ординатами, поглощение или излучение кванта сопровождаются нарушением соответствия свойств электронного облака и ядерной конфигуции молекулы. Следующая за электронным переходом перестройка лекулы включает в себя дальнейшие изменения свойств электронного лака и образование новой системы электронных уровней.

4. В общем случае, вследствие сильной связи электронного облака элементами ядерной конфигурации, свойства всей системы электронных стояний и уровней молекулы должны зависеть от того, в каком состояи она находится. Независимость электронных состояний и положений овней от запаса электронной энергии свойственна лишь молекулам, которых электронные состояния могут рассматриваться, как независщие от ядерной конфигурации.

5. В классической аналогии модуляционные спектры могут быть описаны линейным осциллятором, модулированным соответствующей полосой зких частот, а спектры затухания — нелинейным осциллятором, характер связи которого с вызывающей затухание системой определяет отношения между шириной спектров с частотой осциллятора.

Поступила
24. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. А. Н. Теренин, Acta Physica Polonica, 5, 229, 1936.
. А. Н. Теренин, А. Т. Вартанян, В. С. Непорент, Trans. Farad. Soc., 36, 89, 1939.
. Б. С. Непорент, Журн. физ. химии, 13, 965, 1939.
. Б. С. Непорент, Журн. физ. химии, 21, 1111, 1947.
. Б. С. Непорент, Журн. физ. химии, 24, 1219, 1950.
. Б. С. Непорент, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 533, 1951.
. Б. С. Непорент, Б. И. Степанов, Усп. физ. наук, 43, 380, 1951.
. Б. С. Непорент, ЖЭТФ, 21, 172 1951.
. Б. С. Непорент, В. П. Клочков, О. А. Мотовилов, Журн. физ. химии, 29, 305, 1955.
. В. Л. Левшин, Журн. физ. химии, 9, 1, 1937.
. Б. И. Степанов, Труды IV совещания по люминесценции, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 1956.
. Б. С. Непорент, В. В. Зелинский, В. П. Клочков, ДАН, 92, 927, 1953. В. П. Клочков, Журн. физ. химии, 29, 1432, 1955.
. Б. С. Непорент, А. И. Инюшин, ДАН, 98, 197, 1954.
. Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич, ДАН, 94, 447, 1954; Труды IV совещния по люминесценции, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1956.
. П. П. Феофилов, Диссертация, 1943.
. П. П. Феофилов, ДАН, 57, 447, 1947; П. П. Феофилов, И. Г. Фаерман, ДАН, 87, 931, 1952.
. P. Zschelle, D. G. Garris, Journ. Phys. Chem., 47, 623, 1943.
. G. Scheibe, A. Schöntag, J. Kopske, K. Heule, Zs. wiss. Phot., 38, 1, 1939.
. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, М—Л, 1947, стр. 65.
. Н. А. Борисевич, ДАН, 99, 695, 1954. 20, Н. А. Борисевич, Б. С. Непорент, Труды IV совещания по люминесценции, Изв. АН СССР, сер. физ., 1956.
. А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 305, 1945.
. M. Kasha Disc. Farad. Soc., 9, 14, 1950.
. W. T. Grubb, G. B. Kistiakowsky, Journ. Amer. Chem. Soc., 42, 419, 1950.
. J. Hirsberg, F. Fischer, Journ. Chem. Soc., 629, 1953.
. W. Theilacker, G. Kortum, H. Ellichausen, Zs. Naturforsch., 9, 167, 1954.
. Л. И. Мандельштам, Собрание трудов, Изд-во АН СССР, М., 1950, стр. 314.

ПОВЕРХНОСТНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА С МЕТАНОЛОМ И ЕГО ФОТОДИССОЦИАЦИЯ

Л. Н. Курбатов

Спектральные методы уже давно применялись для изучения влияни поверхности твердого тела на адсорбированные ею молекулы. А. Н. Т ренин и его сотрудники выполнили ряд исследований в этом направлени и изучили спектры поглощения некоторых гетерогенных систем в ультр фиолетовой, инфракрасной и видимой областях. Выбор систем определяет в значительной степени необходимостью прозрачности твердого тела. О нако почти все реальные катализаторы и адсорбенты непрозрачны ил мало прозрачны, что ограничивает применение спектроскопических методо Для преодоления этой трудности А. Н. Теренин еще в 1934 г. указ на важность изучения фотодесорбции, т. е. выделения адсорбированно газа при освещении [1].

Если поверхностный комплекс поглощает квант света, вызывающ его диссоциацию, то должно происходить выделение газа в объем; набл дая скорость роста давления при освещении различными длинами вол в принципе можно найти область фотодиссоциации и тем самым получи данные для суждения о состоянии молекулы на поверхности катализ тора.

Хотя работами П. Е. Вальнева [2], К. В. Таганцева и Ю. Солоницы [3] фотодесорбция была обнаружена на нескольких системах, полное ос ществление идеи А. Н. Теренина оказалось очень трудным. Опыты п монохроматическом освещении до сих пор не выполнены, так как ман метрические методы слишком грубы при малых интенсивностях радиаци Кроме того, анализ получаемых данных при освещении светом, не разл женным спектрально, часто затрудняется тем обстоятельством, что ро давления может быть вызван выделением остаточного газа, не удаленно из адсорбента, а не из исследуемого газа.

Нам представлялось желательным применить для регистрации фот десорбции метод меченых атомов, который объединяет высокую чувств тельность с возможностью убедиться, что свет действует именно на иссл дуемое вещество. В качестве объекта для предварительных опытов, оп санных в данной статье, была выбрана система из высокодисперсного кре незема в виде аэрогеля и метилового спирта.

А. В. Киселев с сотрудниками [4] исследовал почти такую же систем (силикагель — метиловый спирт) при помощи химических и адсорбц онных методов и нашел, что поверхностные гидроксилы, которые являют активными центрами силикагеля, могут быть заменены радикалами мето сила $O—CH_3$. Таким образом, согласно А. В. Киселеву, адсорбция мет нола дисперсным кремнеземом включает образование поверхностно химического соединения типа эфира. Располагая меченым метаноло можно убедиться в наличии сравнительно прочного химического соед нения по остаточной активности, не удаляемой откачкой адсорбен при слабом нагревании.

Фотодесорбция или фотодиссоциация поверхностного комплекса м гут служить для подтверждения существования химического соединени

так как свет не мог бы ускорить десорбцию, если бы она затруднялась причинами диффузионного происхождения. Регистрация фотодесорбции активного газа может быть проведена различными методами.

Обычно при работе с активным углеродом C^{14} вещество переводится в карбонат бария, излучение которого считается торцовым счетчиком с тонким окном. Для этой цели необходимы процедуры сжигания, химического поглощения CO_2, фильтрования и изготовления препарата для счета [5]. Хотя они не отличаются сложностью, но существенно замедляют опыт. Поэтому мы применили счет в газовой фазе. Здесь возможна работа с введением активного газа в состав газовой смеси счетчика, применение сцинтилляционных или специально изготовленных торцовых счетчиков. Мы избрали последнюю возможность, так как первая осложняется «памятью» счетчика, вызванной адсорбцией активного газа на электродах, а вторая связана с необходимостью вводить в контакт с активным газом сцинциллирующий материал.

Счетчик, примененный нами, отличался от обычного торцового только материалом и видом тонкого окна, отделяющего активный газ от газовой смеси счетчика. Роль окна играет пузырь, втянутый на конце широкой стеклянной трубки, которая вставляется в оболочку счетчика на пицеине* (см. рисунок).

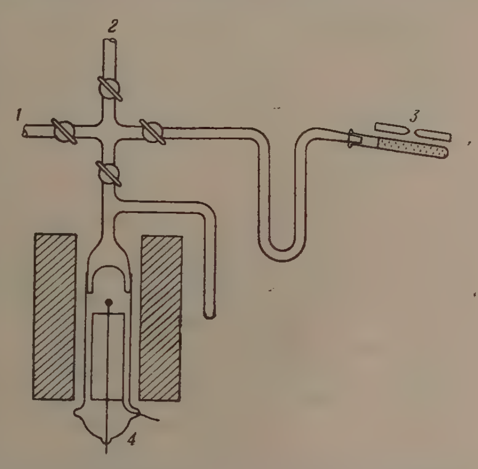


Схема установки: *1* — к трубке с метанолом, ловушке и насосам; *2* — к манометрам; *3* — искровой промежуток; *4* — к установке

Трубка с пузырем является счетной камерой, в которую можно вводить любой активный газ без опасности его взаимодействия с замазками. В нашем случае метанол почти не растворяется в смазке кранов или пицеине. Вообще же цельностеклянная камера может иметь преимущества.

Счетчик имел латунный катод и вольфрамовый анод и заполнялся смесью 1 *см* этанола и 0,5 *атм* гелия (технический газ для водолазных работ, очищенный, пропусканием через активный уголь при —183°). При таком выборе давления мембрана не испытывает нагрузок выше 0,5 *атм*. Счетчик включался в установку *Б* и работал при 1500 V. Плато составляло более 200 V, форма импульса не отличалась от получаемой при стандартных трубках.

Для контроля стабильности работы использовался кусочек активного серебра, помещаемый на расстоянии около метра от свинцовой защиты счетчика. Чтобы расширить диапазон измеряемых активностей, объемы отсеков вакуумной установки были измерены, а счетная камера (объемом 45 $см^3$) снабжена отростком, в котором можно было выморозить активный газ и собрать его из прочих отсеков. Чувствительность счетчика можно было повысить на порядок, так как счетная камера находилась не вплотную к чувствительному объему счетчика.

---

* Чтобы пузырь был достаточно прозрачен для мягкого β-излучения углерода и вместе с тем мог выдерживать давление около 0,5 *атм*, необходима такая толщина стенок, при которой на них видны тесно расположенные интерференционные полосы при освещении натриевым пламенем. При этом пропускается $^1/_4$—$^1/_3$ всех β-частиц.

Адсорбент помещался в кварцевой пробирке, имеющей переход на мо-либденовое стекло, поэтому можно было защитить его от паров смазки кранов. Однако при наблюдении фотодесорбции был необходим шлиф поэтому крекинг паров смазки не исключен. Активный метанол, имевшийся в нашем распоряжении (удельная активность 2 mCu/$см^3$), содержал менее летучую и неактивную примесь, вероятно, воду. Упругость его пара была примерно на 10% ниже табличной. Частично удалось избавиться от примеси путем дестилляции при низкой температуре, но все же она оставалась и мешала измерениям, так как постоянная скорость счета устанавливалась медленно, пока состав испаряющейся смеси не выравнивался во всех отсеках. Ошибки в измерении скорости счета были связаны с этим явлением. Все опыты были выполнены при многократном использовании 0,2 $см^3$ метанола; выбрасывались только те десорбируемые фракции, которые получались при нагревании адсорбента.

Опыты состояли из следующих процедур: 1) подготовки адсорбента нагреванием и откачкой; 2) измерения скорости счета, создаваемой активным паром, до впуска в отсек адсорбента; 3) измерения скорости счета после контакта пара с адсорбентом (обычно несколько часов); 4) десорбции и счета импульсов, создаваемых фракциями десорбируемого пара которые собирались при откачке в ловушке, охлаждаемой жидким кислородом, а затем переводились в другие отсеки.

Десорбируемых фракций было четыре: 1) собираемая за 0,5 часа откачки при комнатной температуре адсорбента; сюда входил также остаток в газовой фазе; 2) собираемая за 0,5 часа откачки при 100°; 3) собираемая за 0,5 часа откачки при 550—660°; 4) получаемая после прокаливания в кислороде при давлении около 0,5 *атм.*

Количество адсорбируемого пара всегда было значительно меньше чем требуется для мономолекулярного слоя. Оно не превышало $^1/_3$ ммоля при навеске аэрогеля около 1 *г*, в то время как известно, что мономолекулярный слой образуется при 2—3 *моль/г*. Результаты четырех опытов с двумя образцами аэрогеля приведены в табл. 1.

Таблица 1

Подготовка адсорбента	Счет перед впуском	Давление	Счет фракций имп./мин.			
			1	2	3	4
2 часа откачки при 250—300°	21100	22	14800	5800	92	—
2 часа откачки того же образца при 550°	23000	24	17000	1900	1700	630
Прокален на воздухе, в кислороде, выдержан в водяном паре, откачка при 100°	1630	—	570	1000	240	—
2 часа откачки того же образца при 550—600°	1660	—	680	20	510	8*

* При малых скоростях счета пар переводился полностью в счетную камеру и давал превышение над фоном в два и более раз; числа в таблице отнесены к исходному объему.

Некоторое расхождение суммы скоростей счета десорбируемых фракций и исходной скорости объясняется ошибками в определении последней. Однако не исключена возможность, что часть активности могла быть потеряна в виде неконденсирующегося газа во время получения третьей фракции. Из таблицы видно, что аэрогель, не нагревавшийся выше 300° практически полностью отдает активность в первых двух фракциях поэтому прочного химического соединения не образуется. Положени

ущественно изменяется после прокаливания того же образца в вакууме, е. дегидратации и разрушения активных центров. После чего сильно озрастает количество прочно связанного метанола, причем часть активости удаляется в четвертой фракции, т. е. только сжиганием в кислороде. рочно связанный метанол, вероятно, входит в поверхностное соединеие, найденное А. В. Киселевым.

Что касается четвертой фракции, то она вряд ли непосредственно свяана с метанолом; мы приписали ее изотопическому обмену углеродом ежду метанолом и продуктами крекинга органических соединений, слуайно находившихся в геле, например адсорбированных во время длиельного хранения.

Чтобы избежать случайных органических примесей, мы прокалили эрогель на воздухе перед опытом и затем в кислороде; для восстановлеия активных центров после этого выдерживали гель сутки в насыщенном аре воды при комнатной температуре. Из таблицы видно, что эта проедура не вполне достигла цели, так как значительная часть активности ошла в третью фракцию, а прокаливание в вакууме еще увеличило ее.)днако четвертая фракция получилась непропорционально уменьшенной о сравнению с данными при 550°. Это подтверждает предположение о рироде четвертой фракции.

Существует мнение, что малую скорость десорбции даже при нагреании можно объяснить затрудненностью диффузии в порах молекулярых размеров; решающим опытом для его опровержения является фотоесорбция или фоторазложение поверхностного комплекса.

Для наблюдения фотодесорбции применялись мелкие кусочки аэроеля, размером менее 1 *мм*, чтобы уменьшить поглощение света. После есорбции при 100°, когда по нашим представлениям остается только химически связанный метанол, адсорбент освещался искрой, питаемой от енератора ДГ-1 для спектрального анализа.

Во время освещения трубка с адсорбентом поворачивалась на шлифе для равномерного экспонирования, а десорбирующееся вещество вымораживалось в отростке счетной камеры и затем испарялось в ней.

Как пример можно привести результаты, полученные после десорбции второй фракции в табл. 1.

Таблица 2

Откачка	Al-искра 3 мин.	Откачка	Al-искра 3 мин.	Откачка	Fe-искра 3 мин.	Откачка	Fe-искра, закрытая черной бумагой
70	191	69	197	74	222	73	84

Из табл. 2 видно, что обе искры дают совершенно отчетливый эффект, причем активность, десорбированная светом, составляет заметную долю всей активности, оставшейся после выделения первых двух фракций (для сопоставления с табл. 1 нужно умножить превышение над фоном табл. 2 на 0,145). Небольшой рост скорости счета при работе искры, закрытой черной бумагой, вероятно, следует приписать действию электромагнитного поля искры. Химическая природа десорбируемых продуктов нами не исследовалась. Относительно большая скорость фотодесорбции в наших предварительных опытах позволяет надеяться, что, улучшив чувствительность счетчика и применив большие количества адсорбента и метанола, удастся исследовать спектральное распределение и реализовать идею А. Н. Теренина об обходе трудностей прямого спектроскопического опыта.

ВЫВОДЫ

При помощи метода меченых атомов подтверждено существование поверхностного химического соединения кремнезема и метанола. Обнаружено разложение этого соединения при освещении ультрафиолетовым светом.

Военно-морская медицинская академия

Поступила 16.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Журн. физ. химии, 6, 189, 1935.
2. П. Е. Вальнев, Научный бюллетень ЛГУ, 23, 10, 1949.
3. А. Н. Теренин, Сб. Проблемы кинетики и катализа, гл. VIII.
4. А. В. Киселев, Доклад на Конференции по адсорбции, посвященной 200-летию МГУ
5. M. Calvin Isotopic Carbon, N. Y. 1949.

О ПОЛЯРИЗАЦИИ СПИРТОВ В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. М. Евсеев

В работе автора и В. П. Лебедева [1] было объяснено монотонное падение поляризации полярных веществ в растворах с увеличением концентрации. При этом было принято основное предположение, что величина поляризации определяется свободно вращающимися молекулами, доля которых η равна

$$\eta = e^{-(\varepsilon/kT)\,x}, \qquad (1)$$

где ε — критическая энергия вращения, равная энергии взаимодействия полярной молекулы с окружающими ее полярными молекулами, x — концентрация в молярных долях.

Нет оснований отказываться от этой трактовки взаимодействия полярных молекул и в случае растворов спиртов в неполярных растворителях. Однако характер кривых $\eta = f(x)$ указывает на более сложный вид взаимодействия молекул спирта (рис. 2).

Тот факт, что поляризация спиртов при бесконечном разбавлении в гептане и гексане меньше значения поляризации, вычисленного по формуле Дебая, необходимо объяснить наличием связанных молекул даже при бесконечном разбавлении. Это не имеет места, например, у галоидалкилов, не дающих сложной зависимости поляризации от концентрации.

Отношение $(P_\infty/P_{\text{ид}} = \eta_0$, где P_∞ — ориентационная поляризация моля спирта, экстраполированная из опытных данных к бесконечному разведению, а $P_{\text{ид}}$ — ориентационная поляризация, рассчитанная по формуле:

$$P_{\text{ид}} = \frac{4}{3}\pi N \frac{\mu^2}{3kT}, \qquad (2)$$

дает нам долю свободно вращающихся молекул спирта в условиях бесконечного разведения в неполярном растворителе.

Выскажем следующее утверждение: при определенной температуре в спиртах имеется определенная доля молекул, настолько прочно связанных друг с другом, что разбавление спирта индифферентным растворителем, мало взаимодействующим с молекулами спирта, почти не влияет на их взаимодействие между собой. Таким образом в разбавленном растворе спирта имеются полимерные молекулы спирта — остатки сложной структуры чистого спирта. Состав их совершенно неопределенен, но сохраняется постоянное значение доли связанных молекул, не зависящее от концентрации. Вероятней всего, основную роль в этом типе взаимодействия молекул спирта играет связь через гидроксилы, благодаря чему дипольные моменты таких сложных комплексов равны нулю.

Если отношение $\eta = P_{\text{оп}}/P_{\text{ид}}$, где $P_{\text{оп}}$ — ориентационная поляризация, определенная опытным путем при концентрации спирта x, а $P_{\text{ид}}$ — ориентационная поляризация, рассчитанная по формуле (2), дает нам долю свободно вращающихся молекул, то зависимость этой доли от концентрации выразится формулой:

$$\eta = \eta_0 e^{-(\varepsilon/kT)\,x}, \qquad (3)$$

где $\eta_0 = P_\infty/P_{\text{ид}}$, а ε определяется величиной внутримолекулярного поля в чистом спирте. Характер кривой зависимости поляризации спирта от

концентрации в области малых концентраций (рис. 2) определяется формулой (3).

Но наряду с этим величина поляризации в определенном интервале концентраций спирта в неполярном растворителе превышает величину, вычисленную по формуле (2). Это явление можно объяснить, только исходя из предположения об образовании комплексов из нескольких молекул с дипольным моментом $\mu_\nu = \nu\mu_0$, могущих свободно вращаться. Свободное вращение комплекса из ν молекул как целого может осуществляться только при определенных условиях. Влияние соседних молекул будет затормаживать вращение этих комплексов, а при большой сложности их разрушать как неустойчивые образования.

Условие, определяющее энергетический барьер вращения, можно сформулировать следующим образом. Лишь молекулы, свободно вращающиеся в одиночном состоянии, могут образовывать свободно вращающиеся комплексы.

Мы, как и раньше [1], рассматриваем полярную жидкость состоящей из двух частей: «вымерзшей», «кристаллической» части и части свободно вращающихся молекул. В случае спиртов это разделение осложняется наличием значительных количеств прочно связанных друг с другом молекул — комплексов различного состава с суммарным дипольным моментом, равным нулю.

Конечно, и в этом случае, применяя уравнение (2), мы несколько упрощаем характер взаимодействия молекул в жидкости. Мы не учитываем эффективного дипольного момента молекулы в жидкости, его зависимость от внутреннего поля, предполагаем справедливость формулы Клаузиуса—Моссотти. Однако это упрощение компенсируется предположением квазикристаллической структуры жидкости и, как было показано раньше [1], не играет существенной роли в случае электростатического взаимодействия молекул. Можно и в случае спиртов не усложнять представления о внутреннем поле, тем более что это не дает никаких преимуществ для объяснения зависимости поляризации полярных веществ от концентрации в неполярных растворителях.

Возвращаясь к представлению об образовании (наряду с устойчивыми комплексами) неустойчивых комплексов с дипольным моментом, большим дипольного момента одиночной молекулы, мы можем отметить, что образование этого рода комплексов за счет водородной связи невозможно, ибо в этом случае, как мы уже установили, дипольный момент комплекса равнялся бы нулю. Следовательно, комплексы с большим дипольным моментом являются случайными, лабильными образованиями из нескольких молекул спирта; строение этих комплексов может быть сравнено с укладкой спичек в коробке (гидроксильными концами в одну сторону). Тогда эти молекулы будут связаны только за счет слабых дисперсионных сил между группами $—CH_2^-$.

Образование такого ансамбля, комплекса из ν молекул, можно рассматривать как случайное отклонение от среднего распределения молекул в растворе. Поэтому вероятность образования комплекса из ν молекул будет вероятностью случайного события — отклонения от среднего распределения, наиболее вероятного, молекул спирта в растворе*.

Действительно, если каждой единичной молекуле спирта в растворе предоставлен в среднем объем Δ, в котором кроме данной молекулы спирта и молекул растворителя не должно быть других молекул спирта, то образование ν молекулярного ансамбля повлечет за собой отклонение от среднего распределения молекул, т. е. в объеме Δ будет находиться не одна, а ν молекул спирта.

---

* Мы предполагаем хаотическое распределение молекул спирта в растворе. Это не исключает существования различного рода комплексов или, условно, «вымерзшей» части молекул спирта.

Ввиду того что при образовании ν-молекулярного ансамбля объем, приходящийся на один ансамбль, увеличится в δ_ν раз (с учетом изменения свободного объема), при выводе формулы для вероятности образования комплекса нас будет интересовать тот случай, когда молекула попадет в объем $\delta_\nu\Delta$. Тогда вероятность нахождения молекулы спирта в объеме $\delta_\nu\Delta$ будет равна

$$w = \frac{\delta_\nu\Delta}{V_м} \tag{4}$$

где $V_м$ — объем одного моля раствора.

Далее, сгущение ν молекул в объеме $\delta_\nu\Delta$ происходит вследствие хаотического движения молекул. Какая-либо молекула попадет в объем $\delta_\nu\Delta$ при одном из своих перемещений в объеме $V_м$. Следовательно, число последовательных неповторяемых положений молекулы в объеме $V_м$ можно рассматривать как число независимых последовательных испытаний относительно этой молекулы, а вероятность попадания ν молекул в объем $\delta_\nu\Delta$ как вероятность ν-кратного попадания в этом объем одной молекулы из некоторого числа испытаний.

Число неповторяемых положений молекулы, очевидно, будет равно отношению $V_м/\omega_{1,2} = N_0$, где $\omega_{1,2}$ — объем, приходящийся в среднем на любую одну молекулу в растворе, а N_0 — число Авогадро*.

Таким образом вероятность попадания ν молекул в объем $\delta_\nu\Delta$ из N_0 последовательных испытаний или вероятность отклонения от среднего распределения будет равна

$$W = C_{N_0}^{\nu}\left(\frac{\delta_\nu\Delta}{V_м}\right)^{\nu}\left(1 - \frac{\delta_\nu\Delta}{V_м}\right)^{N_0-\nu}. \tag{5}$$

Δ по определению равно отношению $V_м/x_2N_0$, где x_2N_0 — число молекул спирта в растворе; тогда

$$W = C_{N_0}^{\nu}\left(\frac{\delta_\nu}{x_2N_0}\right)^{\nu}\left(1 - \frac{\delta_\nu}{x_2N_0}\right)^{N_0-\nu}. \tag{6}$$

Так как можно положить $N_0 \to \infty$, то

$$W = \frac{\delta_\nu}{x_2^{\nu}\nu!}\, e^{-\delta_\nu/x_2}. \tag{7}$$

Величина δ_ν по определению равна отношению $\Delta_\nu/\Delta = \nu V_\nu/V_м$, где V_ν—объем смеси молекул растворителя и максимального числа ν молекулярных ансамблей спирта при объединении всех молекул спирта в такие ансамбли. Величина δ_ν показывает, во сколько раз может быть меньше в объеме $V_м$ комплексов состава ν молекул при учете того, что с образованием комплексов объем раствора изменяется не пропорционально уменьшению общего числа молекул.

Действительно, если на каждый комплекс приходился бы объем Δ, то максимальное число комплексов равнялось бы отношению $V_м/\nu\Delta = n_2/\nu$. Поскольку на каждый комплекс приходится объем $\delta_\nu\Delta$, то максимально возможное число комплексов в объеме $V_м$ равно

$$\frac{V_м}{\nu\delta_\nu\Delta} = \frac{n_2}{\nu\delta_\nu}.$$

* В связи с этим определением числа испытаний необходимо сказать, что нахождение вероятности отклонения от среднего в нашем случае эквивалентно нахождению вероятности при среднем числе благоприятных испытаний, равном отношению $\delta_\nu\Delta/\omega_{1,2}$. В этом случае средняя частота появления события равна $\delta_\nu\Delta/\omega_{1,2}N_0 = \delta_\nu/x_2N_0$, где N_0 можно рассматривать как число последовательных испытаний.

В случае отсутствия заметного взаимодействия между молекулами спирта и растворителя можно предположить, что δ_ν не зависит от концентрации, т. е. V_ν изменяется пропорционально $V_м$.

Таким образом число комплексов из ν молекул спирта при расчете на один моль спирта и при концентрации спирта, равной x_2, будет равно

$$n_\nu = \frac{N_0}{\nu\delta_\nu} C \frac{\delta_\nu^\nu}{x_2^\nu \nu!} e^{-\delta_\nu/x_2}, \tag{8}$$

где n_ν — число комплексов из ν молекул, N_0 — число Авогадро, C — нормирующий множитель. Из условия нормировки по x_2

$$1 = C \int_0^1 \frac{\delta_\nu}{x_1^\nu \nu!} e^{-\delta_\nu/x_0} dx_2$$

находим в общем случае

$$C = \frac{\nu!}{\sum\limits_{i=1}^{i=\nu-1} \delta_\nu^i} e^{\delta_\nu}. \tag{9}$$

Формула, выражающая число комплексов состава ν молекул спирта в зависимости от параметра x_2, будет иметь следующий вид:

$$n_\nu = \frac{N_0}{\nu} \frac{\delta_\nu^{\nu-1}}{\sum\limits_{i=1}^{i=\nu-1} \delta_\nu^i} e^{\delta_\nu} \frac{1}{x_2^\nu} e^{-\delta_\nu/x_2}. \tag{10}$$

Мы вывели, таким образом, формулу, дающую нам число комплексов с большим дипольным моментом и являющихся неустойчивыми, случайными образованиями из молекул спирта. Так как вероятность образования таких комплексов из ν молекул спирта не зависит от присутствия устойчивых комплексов молекул, имеющих дипольный момент, равный нулю, а число свободно вращающихся комплексов определяется числом молекул, обладающих энергией вращения, большей некоторой величины ε, то общее число молекул, не связанных и свободно вращающихся, определяется формулой (3) и будет равно сумме

$$n_{11} + \eta_0 \nu n_\nu e^{-(\varepsilon/kT)x_2} = \eta_0 N_0 e^{-(\varepsilon/kT)x_2}. \tag{11}$$

В уравнении (11) n_{11} — фактическое число единичных молекул. Отсюда

$$n_{11} = \eta_0 N_0 e^{-(\varepsilon/kT)x_2} \left(1 - \frac{C}{\delta_\nu} W_\nu\right). \tag{12}$$

Следовательно, эффективное значение молярной ориентационной поляризации спирта в растворе в гептане будет равно

$$P_{эфф} = \frac{4}{3}\pi \frac{\mu^2}{2kT} n_{11} + \nu^2 \frac{4}{3}\pi \frac{\mu^2}{3kT} n_\nu e^{-(\varepsilon/kT)x_2}. \tag{13}$$

После подстановки значений n_{11} и n_ν в формулу (13) получаем

$$P_{эфф} = P_{ид}\eta_0 e^{-(\varepsilon/kT)x_2} + (\nu - \eta_0) P_{ид} e^{(\varepsilon/kT)x_2} e^{\delta_\nu} \frac{1}{x_2^\nu} e^{-\delta_\nu/x_2} \frac{\delta_\nu^{\nu-1}}{\sum\limits_{i=1}^{i=\nu-1} \delta_\nu^i}. \tag{14}$$

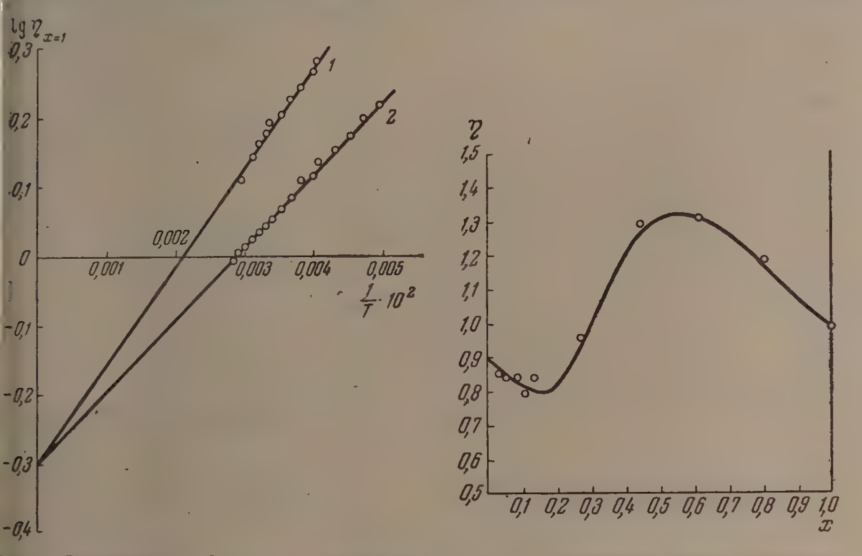
ри $x=1$:

$$P_{эфф} = P_{ид} \nu e^{-\varepsilon/kT} \frac{\delta_\nu^{\nu-1}}{\sum_{i=1}^{i=\nu-1} \delta_\nu^i};$$

тсюда

$$\frac{P_{эфф}}{P_{ид}} = \eta_{x=1} = \nu e^{-\varepsilon/kT} \frac{\delta_\nu^{\nu-1}}{\sum_{i=1}^{i=\nu-1} \delta_\nu^i}. \qquad (15)$$

Эти формулы справедливы, если образуются комплексы только одного ипа — двойные или тройные и т. д. Мы можем предположить, что ободное вращение комплексов более сложных, чем двойные, мало



ис. 1. Зависимость—$\lg \eta_{x=1}$ от температуы. *1*— этиловый спирт, *2* — бутиловый спирт

Рис. 2. Бутиловый спирт в гептане при 343°K, $\eta_0 = 0{,}93$

вероятно. Сложные комплексы будут разрушаться под действием силоього поля соседних молекул. Попадание в объем $\delta_\nu \Delta$ одной молекулы не изменит величины поляризации. Поэтому вероятнее всего, что ν будет иметь только одно значение, равное двум. Следует отметить, что при $=2$ величина $\delta_\nu^{\nu-1} \Big/ \sum_{i=1}^{i=\nu-1} \delta_\nu^i$ равна единице. На графике рис. 1 отложим значения

$$\lg \eta_{x=1} = -\frac{\varepsilon}{kT \cdot 2{,}3} + \lg \nu + \lg \frac{\delta_\nu^{\nu-1}}{\sum_{i=1}^{i=\nu-1} \delta_\nu^i}, \qquad (16)$$

как функцию $1/T$, для экспериментальных значений $\eta_{x=1}$ [2] в случае этилового и бутилового спиртов. Из рис. 1 определяется ε и ν. (При расчете $P_{ид} = \frac{3}{4}\pi N \frac{\mu^2}{3kT}$ дипольный момент этилового спирта принимался равным 1,70 D, бутилового —1,74 D.)

Величина ν действительно оказывается равной двум.

Таким образом формула (13) получает вид:

$$P_{\text{эфф}} = P_{\text{ид}}\eta_0 e^{-(\varepsilon/kT)x} + (2-\eta_0)\,P_{\text{ид}} e^{-(\varepsilon/kT)x} e^{\delta}\,\frac{1}{x^2}\,e^{-\delta/x}, \qquad (1$$

где ε определяется графически из опыта для каждого данного веществ[а], а η_0 определяется из опыта для каждой данной томпературы. Нам нужн[о] определить только величину δ. Здесь дело осложняется тем, что δ изменяется с температурой. Поэтому значение δ может быть найдено только для определенной температуры.

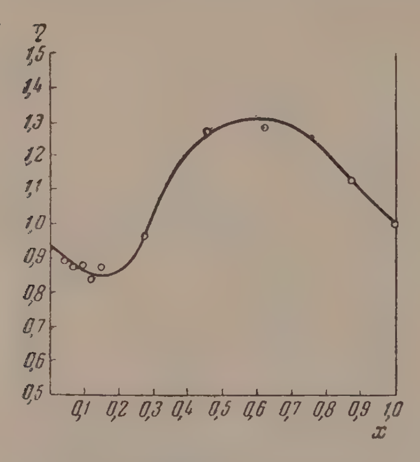


Рис. 3. Бутиловый спирт в гептане при 333°K, $\eta_0 = 0,89$

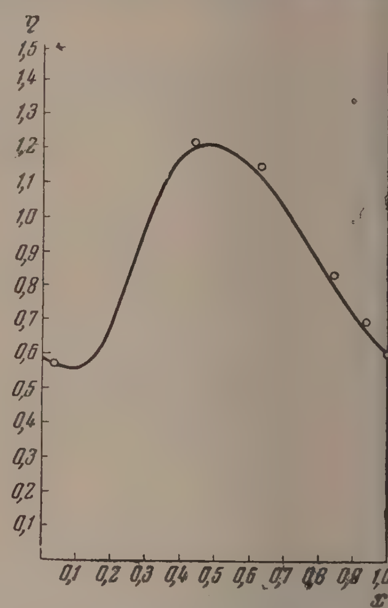


Рис. 4. Этиловый спирт в гептане при 273°K, η_0 0,593

Анализируя уравнение (17), получаем

$$\lg\{\eta e^{(\varepsilon/kT)x} - \eta_0\} = -\frac{\delta}{x\cdot 2,3} - 2\lg x + \frac{\delta}{2,3}. \qquad (18$$

Отложив величину

$$\lg\{\eta e^{(\varepsilon/kT)x} - \eta_0\} + 2\lg x,$$

вычисленную из экспериментальных данных, как функцию от $1/x$, опре[-]делим значение δ графически или методом наименьших квадратов.

В небольших температурных интервалах можно пренебречь измене[-]нием δ с изменением температуры и рассчитать по формуле (17) значени[я] эффективной молярной ориентационной поляризации спирта с одни[м] и тем же значением δ. Такие расчеты были проделаны для этилового, бу[-]тилового и октилового спиртов по данным Смайса [2], который определи[л] эффективные поляризации этих спиртов в гептане.

На рис. 2—6 и в табл. 1 даны результаты расчета величины η в срав[-]нении с экспериментальными данными.

Как видно из данных эксперимента (табл. 2), δ увеличивается с увели[-]чением температуры. Чем меньше по размерам молекула спирта, тем мень[-]ше изменяется δ с изменением температуры и тем меньше эта величин[а]

по сравнению со значением δ для более сложной молекулы. Очевидно, в случае меньших молекул объем, приходящийся на один комплекс, более близок по величине к объему, приходящемуся на одну молекулу, т. е. лучше осуществляется идеальное соотношение: $V_\nu/V_M=1/\nu$.

Таблица 1

Бутиловый спирт $T=243°$ K; растворитель гептан

Концентрация	η рассч.	η опыт.
0,1382	0,436	0,544
0,2655	1,040	1,220
0,4451	1,495	1,505
0,6152	1,350	1,255
0,8042	1,005	0,977
1,0000	0,744	0,740

δ = 1,15

Таблица 2

T, °K	δ спирта		
	этиловый	бутиловый	октиловый
203	—	1,15	—
223	—	1,15	—
243	1,18	1,15	—
263	1,18	1,16	1,56
283	1,18	1,25	—
313	—	1,37	2,065
333	—	1,52	—
343	—	1,52	—

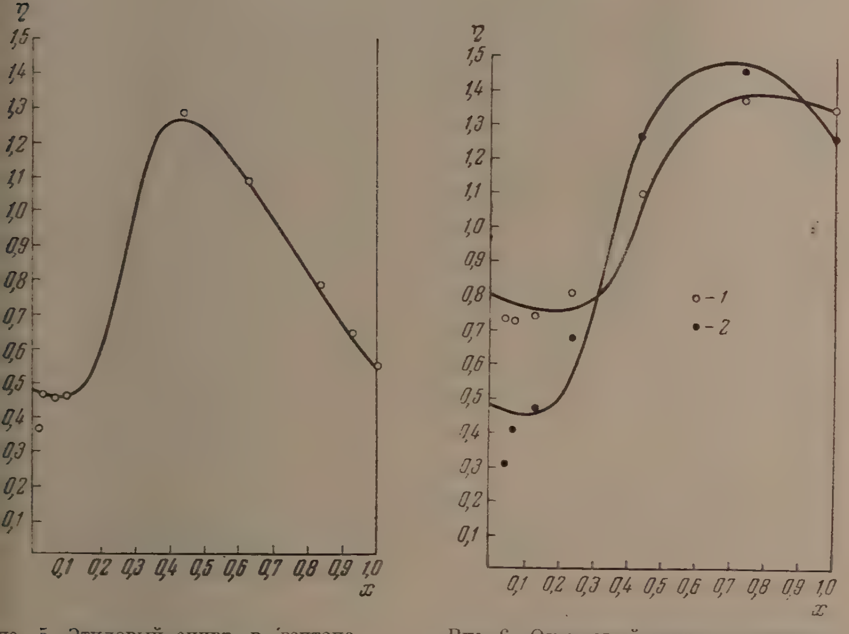


Рис. 5. Этиловый спирт в гептане при 253°K, $\eta_0 = 0{,}475$

Рис. 6. Октиловый спирт в гептане. 1 — при 313°K, $\eta_0 = 0{,}80$; 2 — при 263° K, $\eta_0 = 0{,}48$

Выведенная формула для эффективной ориентационной поляризации спиртов (17) имеет полуэмпирический характер, ибо две величины η_0 и δ, входящие в нее, не имеют достаточного теоретического обоснования. Смысл и теоретическое значение величины ε ясны. Ранее [1] для величины ε было дано выражение:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\frac{\mu^2}{r^3}n, \tag{19}$$

где n — число полярных молекул, окружающих данную. Это число мож-но считать координационным числом данной полярной жидкости. В случае спирта необходимо выбрать разумное значение величины r, чтобы экспе-риментальное значение ε совпало с вычисленным по формуле (19).

ВЫВОДЫ

1. Дана качественная интерпретация молекулярного состояния спир-тов в чистом состоянии и в неполярных растворителях.

2. Выведена формула, отражающая зависимость ориентационной по-ляризации спиртов в их растворах в неполярных растворителях, мало взаимодействующих с молекулами спирта.

3. Формула для ориентационной поляризации спиртов количественн передает изменение ориентационной поляризации спирта в раствор в зависимости от концентрации для случаев растворов: этилового спирт в гептане, бутилового спирта в гептане, октилового спирта в гептане при двух эмпирических параметрах.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 2.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Евсеев и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, **27**, 1068, 1953
2. C. P. Smyth a. W. N. Stoops, Journ Amer. Chem. Soc. **51**, 3312, 1929.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ В ВЫСОКОПОЛИМЕРАХ

I. АМОРФНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Ю. С. Липатов, В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский

Процессы ориентации высокополимеров представляют большой практический интерес, поскольку большинство полимеров применяется в виде ориентированных пленок или волокон.

До настоящего времени при изучении ориентационных явлений в полимерах главное внимание обращалось на изменения механических свойств, связанных с ориентацией молекул. Изменения структуры изучались в основном только при помощи методов структурного анализа. При этом было показано, что в ряде случаев растяжение аморфного полимера сопровождается возникновением текстуры, т. е. при ориентации возникает некоторая упорядоченность в направлении оси растяжения.

Согласно широко распространенным в настоящее время в литературе представлениям, процессы ориентации полимеров приводят к возникновению механической и структурной анизотропии, т. е. к увеличению степени порядка в расположении цепей в результате их выпрямления.

В соответствии с этим принято считать, что ориентация всегда приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и к увеличению плотности упаковки молекул в ориентированном полимере. Эти представления, развитые первоначально для каучука и целлюлозы, где изменение плотности связывалось с кристаллизацией при ориентации, были затем перенесены без достаточной опытной проверки на все аморфные полимеры.

Между тем известно, что возникновение текстуры при растяжении полимера не указывает еще на наличие фазового превращения [1], и поэтому результаты структурного анализа не могут считаться для аморфных полимеров однозначными при решении вопроса о фазовых превращениях. Изучение ориентации только структурными методами не позволяет, таким образом, сделать какие-либо выводы о молекулярном механизме ориентационных явлений.

В последнее время в литературе все чаще стали появляться данные, противоречащие общепринятым представлениям о симбатности в изменении расположения молекул полимера при ориентации и изменении плотности его упаковки [2]. Из этих данных можно сделать вывод о том, что повышение степени порядка в расположении молекул не обязательно приводит к повышению плотности упаковки.

В настоящей работе исследовался вопрос об изменении физических свойств полимеров, связанных с плотностью его упаковки, при ориентации. В качестве основных методов исследования нами были выбраны определение теплот растворения полимеров и изучение их сорбционной способности. Сравнивая сорбционные способности и теплоты растворения ориентированных и неориентированных полимеров, мы могли судить о направлении изменения плотности упаковки полимера при его ориентации.

Связь теплового эффекта растворения полимера с плотностью его упаковки была показана в работе В. А. Каргина и А. А. Тагер [3]. Как известно, тепловой эффект растворения складывается из трех величин:

$$Q = -E_{11} - E_{22} + 2E_{12},$$

где E_{22} — энергия связи молекул полимера друг с другом в расчете на 1 *г*, E_{11}—энергия связи молекул растворителя друг с другом и E_{12}— энергия связи полимера с растворителем.

При растворении полимера в собственном гидрированном мономере характер сил межмолекулярного взаимодействия звеньев полимерных цепей молекул мономера и молекул мономера со звеньями цепи полимера одинаков, но энергия связи зависит от плотности упаковки. В случае неплотной упаковки полимера энергия межмолекулярной связи звеньев полимерных цепей будет меньше энергии связи того же количества молекул мономера. При этом

$$E_{22} < E_{11} = E_{12}, \text{ т. е. } Q = -E_{11} - E_{22} + 2E_{12} = E_{12} - E_{22} > 0.$$

и тепловой эффект положителен.

Совершенно ясно, что в случае растворения в растворителе, не являющемся гидрированным мономером, тепловые эффекты также будут различны в зависимости от плотности упаковки.

В настоящей работе были исследованы: полистирол двух различных молекулярных весов, полиметилметакрилат, диацетат целлюлозы (ацетатный шелк), триацетат целлюлозы, поливинилхлорид.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Теплоты растворения полимеров определялись при температуре 25° С в калориметре с постоянным теплообменом. Подъем температуры определялся при помощи термометра Бекмана с точностью 0,001° С. Температура оболочки калориметра регулировалась вручную путем подачи горячей или холодной воды; поправка на разность температур калориметра и оболочки, определяемую уравненными термометрами, во всех опытах равнялась нулю.

Тепловое значение калориметрической системы определялось электрическим способом.

Проведенная специально оценка воспроизводимости результатов показала, что отклонения отдельных измерений от их среднего значения не превышают 2,5% при подъеме температуры в калориметре на 0,1° С; вероятная ошибка отдельного измерения не превышает 1,6%.

Сорбционные свойства полимеров изучались на сорбционных весах. Чувствительность кварцевых спиралей составляла в среднем 1 *мг/мм*, что позволяло определять привес образцов при сорбции с достаточно большой точностью. Давление паров растворителя в системе определялось при помощи манометров Гюйгенса, заполненных диэтилфталатом. Абсолютная ошибка в определении упругости пара составляла ±0,05 *мм* рт. ст.

Исследуемые образцы полимеров приготовлялись следующим образом*.

Полистирол. Эмульсионный полистирол, применявшийся нами, имел характеристическую вязкость, определенную в толуоле, при 30° С равную 1,55. Пленки полистирола готовились прессованием при 160—170° С при давлении 80—100 *ат.* или отливкой пленок из раствора в бензоле с последующей сушкой в глубоком вакууме.

Растяжение пленок проводилось в воздушном термостате при температуре 116—122° С под действием постоянного груза. Таким образом были получены ориентированные пленки с относительными удлинениями в пределах от 500 до 5000%.

Низкомолекулярный полистирол, стирофлекс (характеристическая вязкость 0,56) являлся ориентированной промышленной лентой, из которой нагреванием до 170° С получался дезориентированный образец.

Полиметилметакрилат являлся техническим непластифицированным продуктом, который растягивался на динамометре при температуре 115° С. Относительные удлинения составляли 150—220%.

Полихлорвиниловые пленки готовились из раствора в дихлорэтане, сушились в глубоком вакууме и затем растягивались при нагревании над электрической плиткой до относительных удлинений порядка 400—500%. Диацетат целлюлозы являлся производственным ацетатным шелком, который растягивался в атмосфере водяного пара при давлении 1,5 *ати*. Перед исследованием образцы шелка сушились в глубоком вакууме до постоянного веса.

Триацетат целлюлозы применялся в виде пленок, которые растягивались вручную над пламенем газовой горелки.

---

* Выражаем благодарность Ю. С. Лазуркину и М. А. Мокульскому и С. А. Панковой за приготовление некоторых образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные по теплотам растворения в бензоле ориентированных и неориентированных пленок полистирола (пленки получались из раствора) и в табл. 2 — теплоты растворения ориентированных и неориентированных пленок полистирола в толуоле (пленки готовились прессованием).

В табл. 1 и 2 приведены также данные по теплотам растворения низкомолекулярного полистирола в виде ориентированной ленты (стирофлекс) и дезориентированных образцов ее. В табл. 3 приведены теплоты растворения ориентированного и неориентированного полиметилметакрилата. Из таблиц следует, что в случае полистирола теплоты растворения ориентированных пленок или больше теплот растворения неориентированных

Таблица 1

Теплоты ратворения полистирола в бензоле

Образец	Навеска, г	Подъем температуры, °C	Тепловое число, кал/°C	Тепловой эффект, кал/г
Изотропная пленка, высушенная в вакууме	1,0856	+0,058	104	+5,5
	1,0573	+0,057	104	+5,6
	0,9704	+0,051	104	+5,5
Ориентированные пленки с относительным удлинением 3000—4000%	0,5572	+0,032	102	+5,9
	0,5616	+0,031	104	+5,7
Ориент. пленки, растянутые до 2000% и прогретые при 120° C 10 час.	0,8020	+0,047	105	+5,1
	0,7630	+0,038	103	+5,1
Низкомолекулярвый полистирол-стирофлекс	1,0631	+0,051	106	+5,1
	1,0290	+0,051	104	+5,1
Дезориентированный образец стирофлекса	0,9732	+0,042	100	+4,3
	1,0003	+0,050	101	+5,0
	0,9942	+0,045	104	+4,7
	0,9783	+0,039	107	+4,3

Таблица 2

Теплоты растворения полистирола в толуоле

Образец	Навеска, г	Подъем температуры, °C	Тепловое число, кал/град	Теплов. эффект, кал/г
Пленка, полученная прессованием	2,0839	+0,121	106	+6,2
	2,0568	+0,127	102	+6,3
Ориентированная пленка, относительное удлинение: 1300%	1,7241	+0,103	102	+6,1
1700%	1,8648	+0,099	115	+6,1
600%	1,9742	+0,125	105	+6,7
600%	1,9182	+0,113	102	+6,0
600%	1,4330	+0,090	110	+6,9
500%	1,9278	+0,131	106	+7,2
2700%	1,7139	+0,116	102	+6,9
3500%	1,6340	+0,097	109	+6,5
Стирофлекс — ориентированная лента	1,9121	+0,098	107	+5,5
Дезориентированный стирофлекс	1,8461	+0,094	104	+5,3
	1,8461	+0,071	107	+4,2
	1,5266	+0,073	103	+4,9

Таблица 3

Теплоты растворения полиметилтакрилата в ацетоне

Образец	Навеска г	Подъем температуры, °С	Тепловое число кал/град.	Тепловой эффект кал/г
Неориентированный,	1,3768	+0,070	119	+6,0
	1,2567	+0,068	116	+6,3
	1,5246	+0,083	114	+6,2
Ориентированный, относительное удлинение 120%	0,9039	+0,057	120	+7,6
	0,9638	+0,068	112	+7,3
	1,0930	+0,066	123	+7,4
	1,0014	+0,064	115	+7,3

пленок, или, в некоторых случаях, равны им (о причинах такого расхождения будет сказано ниже).

Теплоты растворения ориентированного полиметилметакрилата заметно выше теплоты растворения изотропного полимера.

Полученные данные на неполярном и полярном полимерах показывают, что ориентация приводит к увеличению положительной теплоты их растворения в соответствующем растворителе. Увеличение положительной теплоты растворения может быть связано лишь с тем, что энергия

Таблица 4

Сорбция этилбензола полистиролом

Относительная упругость пара %	Процент привеса при сорбции	
	Изотропная пленка	Ориентированная пленка отн. удлинен. 4000—5000%
5	0,09	0,36
7	0,18	0,45
10	0,42	0,83
15	1,38	5,02
17	2,90	10,50
20	8,60	12,22
22	10,47	12,66
25	12,13	13,16
26,2	13,32	13,39

Таблица 5

Сорбция хлористого этила поливинилхлоридом

Относительная упругость пара %	Процент привеса при сорбции	
	Изотропная пленка	Ориентиров. пленка
5,05	0	0,106
10,60	0	0,212
15,80	0	0,265
23,04	0	0,530
32,22	0	0,744
38,98	0,572	1,755

связи цепей полимера друг с другом E_{22} меньше в ориентированном полимере. Это показывает, что выпрямление цепей при ориентации сопровождается не усилением межмолекулярных взаимодействий и уменьшением расстояний между цепями, характеризующими плотность упаковки, но, наоборот, приводит к понижению плотности упаковки молекул полимера, к разрыхлению его структуры.

Разрыхление полимера, т. е. понижение плотности его упаковки вследствие ориентации, следует также и из полученных нами данных по сорбции этилбензола полистиролом и хлористого этила поливинилхлоридом (табл. 4 и 5).

В табл. 6 приведены данные по теплотам растворения ориентированных и неориентированных производных целлюлозы. В этих случаях энергия связи молекул друг с другом больше в случае ориентированного полимера, что следует из уменьшения положительной теплоты его растворения по сравнению с изотропным материалом.

Таблица 6

Теплоты растворения ацетатного шелка в ацетоне и теплоты набухания пленок триацетата целлюлозы в ацетоне

Образец	Навеска, *г*	Подъем температуры, °C	Тепловое число, *кал/град*	Тепловой эффект, *кал/г*
Ацетатный шелк (диацетат целлюлозы)				
Невытянутый	1,0733	+0,105	124	+12,2
	1,0119	+0,100	120	+11,8
	1,1663	+0,121	121	+12,3
Вытянут в 3,3 раза	0,8159	+0,0675	122	+10,1
Вытянут в 4 раза	0,8856	+0,080	124	+11,2
	0,7427	+0,066	122	+10,8
	0,7750	+0,069	123	+11,0
Триацетат целлюлозы				
Неориентированная пленка	1,8530	+0,121	118	+7,7
	2,2223	+0,144	112	+7,9
Ориентированная, отн. удл. 40%	2,0307	+0,117	118	+6,8
	2,1544	+0,122	120	+6,8

Таким образом является установленным факт, что возникающие в результате ориентации изменения структуры полимера, т. е. изменения во взаимном расположении его молекул, могут быть направлены как в сторону повышения плотности упаковки полимера, так и в сторону его разрыхления, в сторону увеличения средних расстояний между полимерными цепями.

С чем связано такое различие в свойствах изученных нами ориентированных полимеров?

Процессы ориентации, как и вообще все процессы деформации полимеров, являются релаксационными процессами. Переход от одного расположения молекул к другому совершается не мгновенно, но постепенно, причем время установления нового равновесия зависит как от температуры, при которой проводится деформация, так и от гибкости цепей.

При ориентации полимера его молекулы выходят из состояния равновесия, что сопровождается увеличением свободной энергии ΔF. При этом увеличение ΔF определяется не только уменьшением энтропии цепей при их выпрямлении, но, в случае растяжения в условиях, когда высокоэластическая деформация не может полностью развиваться, увеличение ΔF имеет место также за счет увеличения теплосодержания, как это следует из наших данных.

Повышенное теплосодержание ориентированных полимеров указывает на то, что в результате ориентации происходит разрыв части связей между молекулами, что приводит к увеличению среднего расстояния между звеньями соседних полимерных цепочек.

Установление нового порядка в расположении молекул, соответствующего данной величине деформации, требует определенного времени для того, чтобы могли пройти релаксационные процессы и образец мог придти в новое состояние равновесия.

Известно, что ориентация полимера складывается из ориентации звеньев и ориентации цепей [4]. С изменениями в расположении звеньев связаны быстрые релаксационные процессы, в то время как для изменения относительного расположения самих цепей или больших участков требуются большие промежутки времени.

Ориентация полимера при температуре, незначительно превышающе температуру стеклования, связана, главным образом, с выпрямление участков цепей, но не с изменениями взаимного расположения их отно сительно друг друга. При этих температурах равновесие под действие приложенного напряжения может установиться только в расположени звеньев и небольших участков, но не самих цепей, как самостоятельны структурных единиц.

Для уменьшения средних расстояний между звеньями, которые увели чились в начальной стадии процесса ориентации, т. е. для установлени равновесия, сопровождаемого падением теплосодержания, необходим взаимное перемещение больших участков в некоторой степени выпрям ленных цепных молекул. Однако этот процесс требует больших време релаксации и в указанных условиях деформации не может реализоватьс Тогда результатом деформации будет увеличение средних расстояни между звеньями соседних цепей, т. е. разрыхление упаковки полимера несмотря на наличие в нем ориентированных участков цепей. Лишь в те случаях, когда условия ориентации благоприятствуют развитию релакса ционных процессов с большими временами релаксации, может иметь мест значительное распрямление цепи и одновременно с ним некоторое пере мещение цепей относительно друг друга, приводящее к усилению межмоле кулярного взаимодействия и понижению теплосодержания. В нашем слу чае условия растяжения производных целлюлозы способствовали проте канию процессов с большими временами релаксации (прядение искус ственных волокон всегда ведется в условиях, позволяющих волокну мак симально отрелаксировать). В результате этого при деформации могл иметь место изменение взаимного расположения самих молекул относи тельно друг друга, что сопровождалось уменьшением средних расстояни между звеньями и усилением межмолекулярного взаимодействия.

В пользу предположения о том, что изменение плотности упаковк полимера при ориентации определяется скоростями релаксационных про цессов, соотношением времен растяжения и установления нового равно весия, говорит и то обстоятельство, что прогрев ориентированных плено полистирола при сохранении заданной деформации и при температур растяжения (так называемая терморелаксация) приводил к увеличени плотности упаковки по сравнению с ориентированным образцом, ка это видно из данных по сорбции таких пленок, приведенных в табл. 7

Таблица 7

Сорбция этилбензола прогретыми ориентированными пленками полистирола

Относительная упругость пара %	Процент привеса при сорбции		
	Пленки с отн. удл. 2200%;	Пленки с отн. удл. 3000%	Пленки с отн. удл. 2000—3500%
	Время прогрева 4 час.	Время прогрева 8 час	Время прогрева 18 час.
5	1,15	0,25	0,20
7	0,20	0,46	0,35
10	0,56	1,15	0,82
12	1,02	1,78	1,21
15	2,20	2,56	2,32
17	—	8,50	6,00

и в ряде случаев даже к падению теплот растворения ниже теплот раство рения неориентированных образцов (см. табл. 1). Заметим, что при тер морелаксации наряду с повышением плотности упаковки несколько сни жается степень ориентации, что следует из падения двойного лучепрелом

ения ориентированных пленок с 0,006 до 0,003—0,002 в результате прогре-
а. Очевидно, что некоторый разброс опытных данных, приведенных в
абл. 2, связан, на основании вышеизложенного, с тем, что для отдельных
пределений теплот брались образцы, время растяжения которых было
еодинаково (от 30 мин. до 2 час.) и, следовательно, неодинаковыми были
условия для релаксации.

Таким образом, если условия ориентации способствуют протеканию роцессов с большими временами релаксации, то ориентация сопровож-ается повышением плотности упаковки и снижением теплосодержания. ри отсутствии таких условий ориентация приводит к разрыхлению паковки полимера и повышению теплосодержания, несмотря на имеющее есто выпрямление цепей, приводящее к возникновению структурной механической анизотропии*. Поэтому процессы ориентации следует рас-натривать как явления нарушения ближнего порядка в расположении веньев (т. е. понижения плотности упаковки цепей при их выпрямлении) последующего установления нового состояния порядка в расположении олимерных цепей. При благоприятных условиях в дальнейшем может становиться состояние равновесия, характеризуемое уменьшением рас-ояний между звеньями соседних цепей и повышением плотности упаковки.

ВЫВОДЫ

1. В результате изучения изменения термодинамических свойств аморф-ых полимеров при их ориентации показано, что обычные представления ориентации как о процессе, приводящем во всех случаях к усилению ежмолекулярного взаимодействия и повышению плотности упаковки, общем виде являются неправильными.

2. Ориентация полистирола, полиметилметакрилата и поливинил-лорида приводит к понижению плотности упаковки молекул, т. е. к умень-ению межмолекулярных взаимодействий, в то время как в случае аце-лцеллюлозы наблюдается обратный эффект.

3. Изменение плотности упаковки полимеров при их ориентации свя-но с кинетическим характером процессов перегруппировок молекул и резко висит от гибкости цепи и характера межмолекулярных взаимодействий. риентация, проводимая в условиях, предельно облегчающих разви-е релаксационных процессов, приводит к повышению упорядоченности расположении цепей с одновременным ростом плотности упаковки.

4. Из полученных данных о различном направлении изменения плот-ости упаковки полимера при его ориентации следует, что при производ-ве высокопрочных волокон, помимо учета степени ориентации, необхо-имо иметь в виду изменение плотности упаковки при ориентации и оследующей терморелаксации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
13. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

J. Katz, Naturwiss., 13, 411, 1925.
F. T. Wall a. D. G. Miller, Journ. Pol. Sci., 13, 157, 1954; E. Russel, Nature, 165, 91, 1950; G. S. Park, Journ. Pol. Sci., 11, 97, 1953; L. Treloar, Trans. Farad. Soc., 46, 783, 1950; 48, 567, 1952; С. С. Воюцкий, А. Д. Зайончковский, В. А. Каргин, Р. А. Резникова, ДАН, 94, 1053, 1954.
В. А. Каргин и А. А. Тагер, Коллоидн. журн., 14, 367, 1952.
В. А. Каргин, А. В. Козлов, Т. И. Зуева, ЖФХ, 17, 319, 1943.
В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. Изд-во АН СССР, 1941, стр. 117.

* Следует отметить, что характер изменения плотности упаковки ориентировоч-го образца будет зависеть от плотности упаковки исходного полимера и от усло-й охлаждения образца после ориентации.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДДИТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Е. Я. Миндович

Аддитивные соединения являются особым классом веществ с точк зрения их внутримолекулярных связей. Среди этих соединений особо место занимают аддитивные соединения различных веществ с пикринове кислотой.

Пфейфером [1] была проведена классификация этих соединени на две большие группы.

К первой группе автор причисляет все соединения пикриновой кисло с углеводородами и фенолами, ко второй — соединения с веществам молекулы которых содержат азот, причем последнюю группу молек лярных соединений автор называет пикратами.

Попытка выяснения связей между молекулами веществ, образующ эти соединения, была сделана Вернером [2] на основе его известн теории.

Вторая попытка была предпринята Креманном [3] с применени теории остаточных валентностей или остаточных полей. Эта точка зрен остается в силе и в настоящее время [4].

Мы поставим себе целью выяснить наличие, состав и температурну характеристику молекулярных соединений пикриновой кислоты с хим чески нейтральными ароматическими углеводородами — с бензолом, на талином и антраценом.

Для изучения зависимости свойств в каждой из этих трех систем от их соста мы применили метод физико-химического анализа, в частности метод термическо анализа. Последний дает зависимость температуры плавления системы от ее состав которую обычно представляют в виде диаграммы плавкости. В нашем исследован соединения помещались в стеклянные капилляры от 2 до 3 *мм* диаметром и 50 *мм* дл ны; затем капилляры запаивались и помещались в металлический блок рядом с терм метром. Блок нагревали микрогрелкой до полного расплавления содержимого капи ляра. После этого вынимали капилляр и встряхиванием перемешивали сплав. Зат опять нагревали капилляр со смесью и, наблюдая капилляр через соответствующ окошко в блоке, отмечали температуру плавления смеси.

С целью улучшения условий наблюдения применялись бинокулярная лупа боковое освещение капилляра. Повторные опыты показали, что разница между отдел ными измерениями не превышает 2—3° С.

Предложенный полумикрометод имеет ряд преимуществ. Во-первых, весовое к личество компонентов выражается в сотых долях грамма, что является очень удобн для исследования новых продуктов органического синтеза, обычно доступных тол ко в малых количествах. Во-вторых, применение небольших количеств взрывчато вещества (пикриновая кислота) вместе с проведением опытов в металлическом бло оказывается целесообразным с точки зрения техники безопасности.

Результаты измерений для отдельных систем приведены на рис. 1, 2,

Полученные нами диаграммы плавкости сильно отличаются по свое характеру друг от друга, причем их можно поделить на два типа: к первом типу относим диаграмму плавкости системы пикриновая кислота — бенз и системы пикриновая кислота — антрацен, а ко второму диаграмм системы пикриновая кислота — нафталин. Первый тип характерен н личием скрытого максимума и только одной эвтектической точки, в то вр

н как на кривой второго типа имеется резко выраженный максимум при аличии двух эвтектических точек. Найденный из графиков состав этих оединений соответствует молекулярному отношению компонентов 1 : 1. а диаграмме плавкости системы пикриновая кислота — бензол точка аксимума соответствует 83° С, т. е. температуре плавления соединения, ричем она совпадает с переходной точой. Эвтектическая точка взята из литетурных данных для диаграмм растворимости этой системы [5]; она соответвует температуре 4,15°С при составе ердой эвтектики: 1,33 мол.% пикриювой кислоты, 98,67 мол.% бензола. На аграмме плавкости системы пикринож кислота — антрацен находим переодную точку при температуре плавлеия 140°С. Если продлить кривую плавости до точки, соответствующей составу еси компонентов 1 : 1, то для температуры плавления соединения получаем 1°С. Эвтектика кристаллизуется при мпературе 110° С и ее состав 80 мол. % криновой кислоты и 11 мол.% антрана.

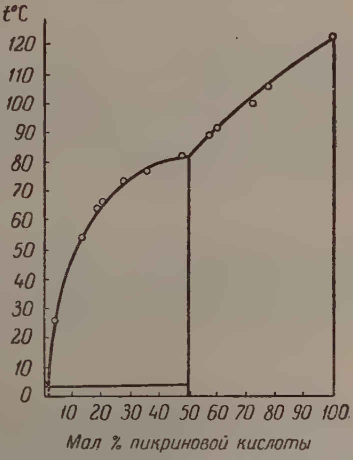


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы пикриновая кислота — бензол

Диаграмма плавкости системы пикривая кислота — нафталин довольно хошо известна. Температура плавления единения 149°С, первой эвтектики 78°С и составе эвтектики 8 мол.% пикриновой кислоты и 92 мол.% нафтана, второй эвтектики 114° С при составе 90 мол.% пикриновой кислоты 10 мол. % нафталина. Эти данные совпадают с данными, полученными

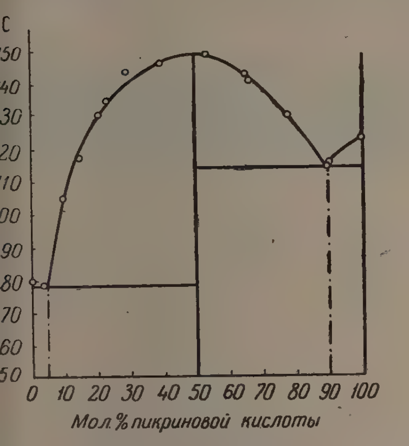


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы пикриновая кислота — нафталин

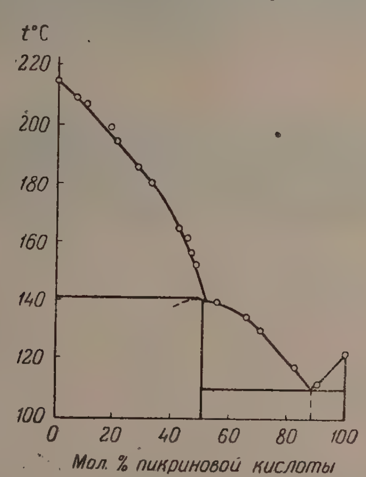


Рис. 3. Диаграммма плавкости системы пикриновая кислота — антрацен

угими методами термического анализа, что подтверждает достоверсть применения метода.

Таким образом нами было обнаружено, что эти соединения образуются данной системе; были найдены их молекулярный состав и температура авления. Что касается зависимости прочности от температуры, нужно

сказать, что пологий характер максимумов и скрытых максимумов кривы указывает на их сильную термическую диссоциацию в точке плавлени

Самой большой термостойкостью из всех этих соединений облада аддитивное соединение пикриновая кислота — нафталин.

Мы синтезировали отдельно эти молекулярные соединения в запая ных ампулах, содержащих навески данных компонентов в молекулярно соотношении 1 : 1. В случае бензола соединение получено в виде бледн желтых кристалликов из насыщенных растворов пикриновой кисло в бензоле. Окраска соединений углубляется; так, для соединения с нафт лином желто-оранжевая, а для соединения с антраценом — рубинов красная.

Синтезированные нами аддитивные соединения, за исключением соед нения с бензолом (ввиду его непрочности), подвергались дальнейшим иссл дованиям с применением рентгеноструктурного анализа по методу Деба для порошкообразных веществ (рис. 4). Были сняты дебаеграммы как д исходных компонентов, так и для самих соединений.

Снимки проводились на обычной установке типа УРС-70-К-1 в камерах применением вращения.

Образцы приготовлялись по обычно принятому методу, источником рентгеновски лучей была электронная трубка типа БСВ с кобальтовым катодом. С целью устр нения линии β применялся селективный фильтр из железной фольги, который проп скал только лучи α, К-серии, что в значительной мере облегчает расшифровку деба граммы.

Диаметр образцов равен 0,6 *мм*, за исключением нафталина, для которого толщин столбика 0,8 *мм*. Рабочее напряжение трубки 32 kV, сила тока 7 mA, время экспозиции 4 часа. Съемка была проведена асимметрическим способом. Как уже раньше отмеч лось, с целью сравнения были сняты дебаеграммы как для исходных веществ иссл дуемых аддитивных соединений, т. е. пикриновой кислоты (НР), нафталина (N), а трацена (А), так и для самих соединений: пикриновая кислота — нафтали (HPN), пикриновая кислота — антрацен (НРА). Полученные дебаеграммы сопоставлен на рис. 4.

Таблица 1

Величины d пикриновой кислоты

№ линии	Интенсивность	d Å	№ линии	Интенсивность	d Å
1	оч. сл.	3,42	17	сл.	1,41
2	я.	3,16	18	сл.	1,40
3	оч. я.	2,92	19	сл.	1,34
4	оч. сл.	2,52	20	сл.	1,31
5			21	оч. я.	1,27
6	ср.	2,27	22	оч. я.	1,26
7	ср.	2,11	23	оч. сл.	1,22
8	сл.	2,07	24	оч. сл.	1,20
9	сл.	1,98	25	ср.	1,19
10	сл.	1,85	26	сл.	1,16
11	сл.	1,83	27	сл.	1,13
12	оч. я.	1,67	28	я.	1,11
13	сл.	1,57	29	я.	1,092
14	сл.	1,54	30	сл.	1,089
15	сл.	1,53	31	ср.	1,06
16	оч. я.	1,42	32	оч. сл.	1,05

Расшифровка полученных дебаеграмм была проведена по обычном методу [6] вплоть до определения величин межплоскостных расстояни d. Применение асимметрического метода и камеры, диаметр которой D = 57,29 *мм*, т. е. численно равен радиану, устраняет ряд ошибок, уменьшаю щих точность определения угла скольжения θ, и упрощает все расчеты

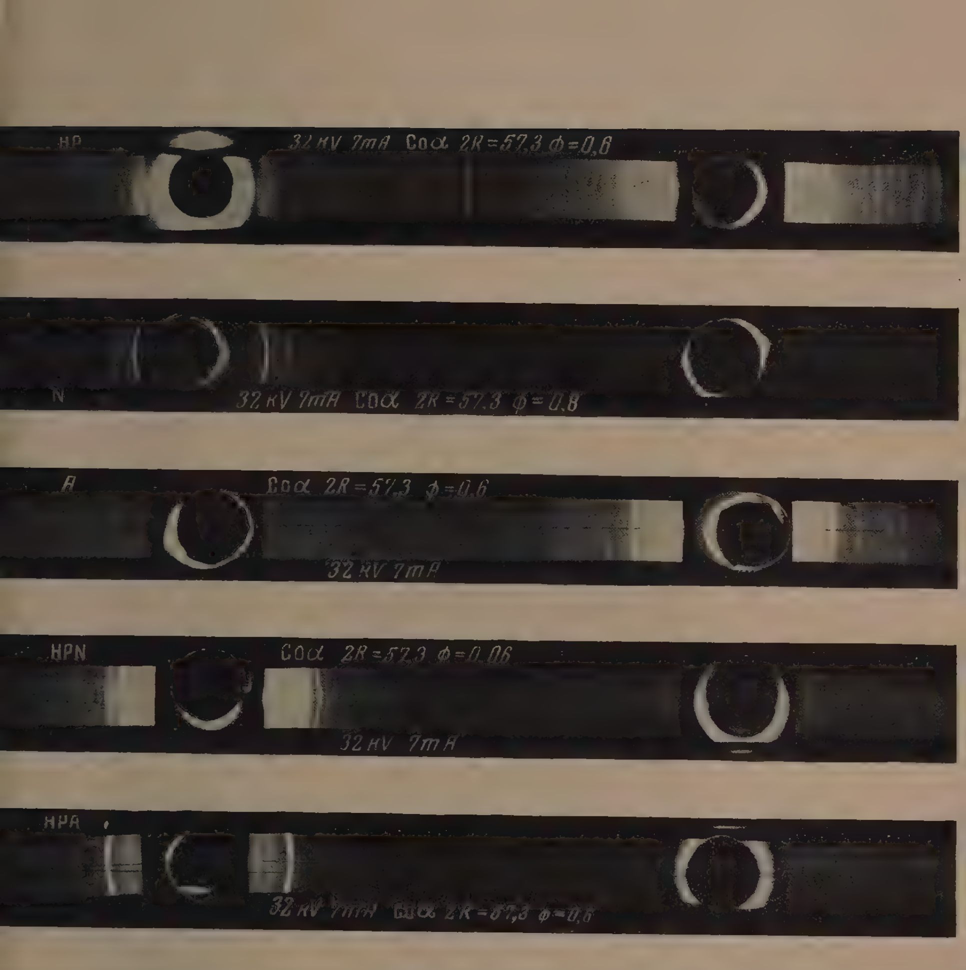


Рис. 4. Дебаеграммы молекулярных соединений пикриновой кислоты с нафталином, антраценом и их компонентами. Сверху вниз: пикриновая кислота (HP), нафталин (N), антрацен (A), молекулярное соединение пикриновая кислота — нафталин (HPN) и пикриновая кислота — антрацен (HPA)

Расстояния между отдельными линиями проводились вдоль экватора снимка при помощи компаратора типа ИЗА-2; так что величины d определены с точностью до $\pm 0{,}01$. Интенсивность определялась визуально по пятибалльной шкале. Результаты расчетов величин межплоскостных расстояний для исследуемых веществ приведены в табл. 1—5.

Таблица 2

Величины d нафталина

№ линии	Интенсивность	d Å
1	оч. я.	4,61
2	я.	4,22
3	я.	3,66
4	я.	3,50
5	сл.	2,80
6	сл.	2,59
7	ср.	2,46
8	оч. сл.	2,07
9	оч. сл.	1,99
10	оч. сл.	1,93
11	сл.	1,86

Таблица 3

Величины d антрацена

№ линии	Интенсивность	d Å
1	я.	4,61
2	я.	4,26
3	оч. я.	3,52
4	оч. я.	3,01
5	ср.	2,46
6	оч. сл.	2,31
7	ср.	1,86
8	оч. сл.	1,69
9	оч. сл.	1,63

Таблица 4

Величины d аддитивного соединения пикриновая кислота — нафталин (HPN)

№ линии	Интенсивность	d Å	№ линии	Интенсивность	d Å
1	ср.	4,63	10	сл.	2,54
2	ср.	4,30	11	сл.	2,42
3	ср.	3,94	12	сл.	2,29
4	ср.	3,65	13	сл.	2,11
5	ср.	3,59	14	оч. сл.	2,05
6	оч. я.	3,29	15	сл.	1,93
7	сл.	3,12	16	оч. сл.	1,78
8	я.	2,91	17	сл.	1,64
9	ср.	2,71	—	—	—

Можно сделать попытку провести качественный фазовый анализ изучаемых систем. Все рентгеносъемки указывают на кристаллическую структуру исследуемых веществ. Таким образом полученные нами аддитивные соединения являются кристаллическими веществами. Возникает вопрос, обладают ли эти соединения своей собственной кристаллической решеткой, или сохраняют кристаллическую решетку, свойственную их компонентам.

Если сравнить интенсивности и величины d, полученные для пикриновой кислоты и нафталина, с данными для их аддитивного соединения HPN, оказывается, что из 17 линий дебаеграммы последнего всего только 4 линии для d=3,12; 2,91; 2,05; 1,64 можно приблизительно приписать наличию кристалликов пикриновой кислоты в соединении, так как эти линии выступают в дебаеграмме пикриновой кислоты. Сравнение с нафталином дает только 3 линии, общие с соединением, а именно для d=3,65; 2,54; 1,93.

В случае соединения пикриновая кислота — антрацен (HPA), количе-

ство общих линий еще меньше и равно двум для d=2,95; 1,45. Если сра нить интенсивности общих линий, то оказывается, что во всех случая они на один-два балла меньше для соединений, чем для исходного комп нента. Таким образом можно сделать вывод, что содержание компонент в исследуемых аддитивных соединениях очень незначительно, и что пол ченное описанным путем соединен в твердом состоянии образует лип одну кристаллическую фазу.

Таблица 5

Величины *d* аддитивного соединения пикриновая кислота — антрацен (HPA)

№ линии	Интенсивность	d Å
1	сл.	5,24
2	оч. сл.	4,36
3	оч. сл.	4,09
4	оч. сл.	3,70
5	оч. сл.	3,36
6	оч. сл.	3,09
7	оч. сл.	2,95
8	оч. сл.	1,95
9	оч. сл.	1,45

Следовательно, все исследуем аддитивные соединения должны о ладать характерной собственной кр сталлической решеткой, отличной кристаллического строения исходны компонентов.

Для обсуждения этого вопро были сопоставлены линии больш интенсивности, которые, как извес но, являются характерными для да ной решетки.

Анализ приведенных данных п казывает наглядно, что как межпл скостные расстояния кристалл ческих решеток аддитивных, соедин ний, так и интенсивность отдельных линий значительно отличаются от т же величин для исходных компонентов. Повидимому, аддитивные соед нения пикриновой кислоты с нафталином и антраценом в твердом состо нии образуют кристаллы, обладающие свойственной им кристаллическ решеткой.

Таблица 6

Пикриновая кислота		Нафталин		Антрацен		HPN		HPA	
d	Интенсивность	d	Интенсивность	d	Интенсивность	d	Интенсивность	d	Интенсивность
3,16	я.	4,61	оч. я.	4,61	я.	4,61	оч. я.	5,24	сл.
2,92	оч. я.	4,22	я.	4,26	я.	2,91	я.	3,36	оч. я
1,67	оч. я.	3,66	я.	3,52	оч. я.	—	—	—	—
1,42	оч. я.	3,50	я.	3,01	оч. я.	—	—	—	—
1,27	оч. я.	—	—	—	—	—	—	—	—
1,26	оч. я.	—	—	—	—	—	—	—	—
1,11	я.	—	—	—	—	—	—	—	—
1,10	я.	—	—	—	—	—	—	—	—

Согласно современным воззрениям [7,8] на природу молекулярны соединений, последние образуются из молекул разных веществ, взяты в определенных стехиометрических отношениях, причем в твердом с стоянии они обладают кристаллической решеткой, отличной от решетн компонентов.

Приведенные нами исследования термического и рентгеноструктур ного анализа показали, что соединения пикриновой кислоты с циклич скими углеводородами — бензолом, нафталином, антраценом представляю собой молекулярные соединения.

В заключение выражаю благодарность С. В. Горбачеву и Ю. П. Сим чову за ценные советы и внимание к настоящей работе.

ВЫВОДЫ

1. Предложен полумикрометод термического анализа систем смесей оматических углеводородов (бензол, нафталин, антрацен) с пикриновой слотой.

2. Анализ полученных диаграмм плавкости позволяет сделать вывод носительно наличия, состава и термической стойкости этих молекулярх соединений. Пологий характер максимумов на кривых указывает сильную термическую диссоциацию этих соединений в точке плавления.

3. Обнаружены некоторые преимущества применяемого полумикротода термического анализа.

4. Рентгеноструктурный анализ соединений пикриновая кислота—траценн показал, что указанные молекулярные соединения обладают исталлической решеткой, отличной от решетки исходных компонентов.

Химико-технологический
ститут им. Д. И. Менделеева
Москва
Политехнический институт
в Гданске
Польша

Поступила
5. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

P. Pfeiffer, Organische Molekulverbindungen, 1922.
A. Werner, Ber., 42, 4324, 1909.
R. Kremann, Die Restfeldtheorie der Valenz, 1923.
H. M. Powell, Endeavour, 9, 154, 1950.
W. Kuriloff, Zs. phys. Chem., 23, 681, 1897.
Ю. П. Симанов, Практические работы по рентгенографии, Изд-во МГУ, 1950, стр. 17—39.
E. Hertel, E. Dumont, Zs. phys. Chem., (B) 29, 178, 1930.
Gunther Briegleb, Zwischenmolekulare Krafte und Molekulstruktur, Stuttgart, 1937.

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ НАВЕСКИ НА ВРЕМЯ ЗАДЕРЖКИ ВСПЫШКИ ОКСАЛАТОВ И ФУЛЬМИНАТОВ РТУТИ И СЕРЕБРА

В. В. Болдырев

По вопросу о влиянии величины навески на время задержки вспышк для одних и тех же веществ в литературе имеются противоречивые данны

Так, например, Убеллоде [1], изучая время задержки вспышки дл различных навесок азида свинца и фульмината ртути, пришел к выводу что увеличение навески сокращает время задержки вспышки фульминат ртути и не оказывает существенного влияния на время задержки вспышк азида свинца. Данным Убеллоде противоречит установленный Ю. Б. Ха ритоном и К. К. Андреевым [2] факт зависимости между величиной на вески и временем задержки вспышки азида свинца, с одной сторон и, с другой — данные Патри [3], утверждающего на основании своих эк спериментальных данных, что для фульмината ртути такой зависимост не существует.

Противоречивость литературных данных по вопросу влияния величин навески на время задержки вспышки твердых взрывчатых веществ, а такж различное объяснение его разными авторами указывают на недостаточну изученность вопроса и на необходимость постановки новых исследовани в этой области. Учитывая это, нами были поставлены специальные опыть направленные на установление зависимости между временем задержк вспышки и величиной навески оксалатов и фульминатов ртути и серебр при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление исходных препаратов. Оксала двухвалентной ртути был приготовлен сливанием пятипроцентного рас твора нитрата ртути, подкисленного азотной кислотой, и однопроцент ного раствора оксалата натрия до прекращения выделения осадка. Осадо промывался до исчезновения реакции на нитрат-ион в промывных водах Согласно данным анализа чистота продукта составляла 98,7%. Посл высушивания в эксикаторе над серной кислотой и затем над пятиокись фосфора препарат отсеивался. Для проведения опытов была отобрана фрак ция с размером частиц от 0,15 до 0,28 *мм*.

Оксалат серебра получен сливанием децинормальных растворов ни трата серебра и оксалата натрия. Осадок был отфильтрован, промыт и вы сушен, так же как и оксалат ртути. Чистота продукта 99,6%.

Фульминат ртути получен в виде серой модификации. Металлическую ртуть, предварительно очищенную от примесей, растворяли в азотно кислоте (уд. вес 1,4). На одну весовую часть металлической ртут брали десять весовых частей азотной кислоты. В раствор, нагретый д 30°С, тонкой струей вливали спирт. Полученный продукт отфильтровывалс и высушивался над серной кислотой и пятиокисью фосфора. По данны анализа продукт содержал 98,5% чистого фульмината ртути.

Фульминат серебра получали сливанием теплого азотнокислого рас твора нитрата серебра и спирта. Для возбуждения реакции в раство добавляли нитрит натрия в количестве 1% от веса спирта. Полученны продукт представляет прозрачные длинные призмы, иногда сросшиес

ежду собой, очень чувствительные к трению. Данные анализа показали полученном продукте 99,2% фульмината серебра.

Определение времени задержки вспышки. Определение времени задержки вспышки производилось обычным методом змерения времени от момента погружения навески в термостат до наступения вспышки. Зависимость времени задержки вспышки от величины авески для оксалата ртути была изучена при температурах 157, 165, 76°C. Величина навески оксалата изменялась в пределах от 0,015 до 0,08 *г*.

Результаты опытов, отражающих зависимость времени задержки вспышки от величины навески при различных температурах, показаны на графике рис. 1).

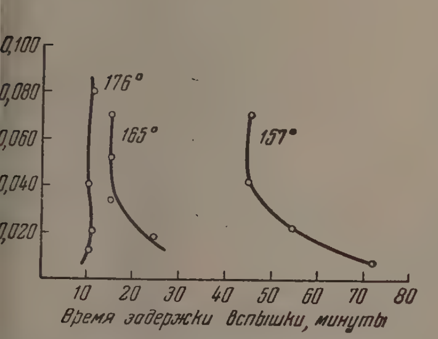


Рис. 1. Влияние величины навески на время задержки вспышки оксалата ртути

Рис. 2. Влияние величины навески на время задержки вспышки оксалата серебра

Из этих данных видно, что при низких температурах время задержки вспышки зависит от величины навески в наибольшей степени. При этом уменьшением навески время задержки вспышки увеличивается. При овышении температуры зависимость времени задержки вспышки от еличины навески делается менее резкой, и при 176°C какой-либо определенной зависимости времени зедержки вспышки от величины навески бнаружить не удается.

Для оксалата серебра зависимость времени задержки вспышки от еличины навески была изучена при температурах 172—187°C. Величина авески оксалата серебра изменялась в пределах от 0,010 до 0,040 *г*. Результаты проведенных опытов показаны на рис. 2. Из них следует, что ремя задержки вспышки оксалата серебра меньше, чем время задержки спышки оксалата ртути, при низких температурах.

Данные по изучению влияния величины навески фульмината ртути меются в литературе [1,3]. Однако, как это уже отмечалось нами выше, ни противоречивы. Кроме того, представляло интерес установить, как эта ависимость, если она существует, изменяется с температурой.

Опыты с навесками фульмината ртути 0,005; 0,010; 0,025; 0,020 *г* роводились при температуре 120—150°C. Результаты опытов приведены а рис. 3.

Данные опытов показывают, что время задержки вспышки порошка ульмината ртути зависит от величины навески. В наибольшей степени лияние величины навески проявляется при низких температурах. Максимальными значениями времени задержки вспышки при прочих равных словиях характеризуются малые навески. В наибольшей степени зависимость от величины навески проявляется при низких температурах. о мере возрастания температуры влияние величины навески проявляется се в меньшей степени и выше 150°C его вообще не удается обнаружить.

Нами были также поставлены опыты, имеющие целью установит проявляется ли влияние величины навески на время задержки вспышк фульмината серебра. Несмотря на многочисленные опыты, установит влияние величины навески на время задержки вспышки фульмината се ребра нам не удалось. Время задержки вспышки фульмината серебра пр очень мало (при 190° С), или взрыва фульмината не происходит совсем

Если данные опытов представить на графике, по оси абсцисс которог откладывается обратная температура, а по оси ординат логарифм k — вели чины, обратной времени задержки вспышки, экспериментальные точки ложатся на параллельные прямые (рис. 4). По величине угла наклона прямых может быть рассчитана величина кажущейся энергии активации,

Рис. 3. Влияние величины навески на время задержки вспышки фульмината ртути

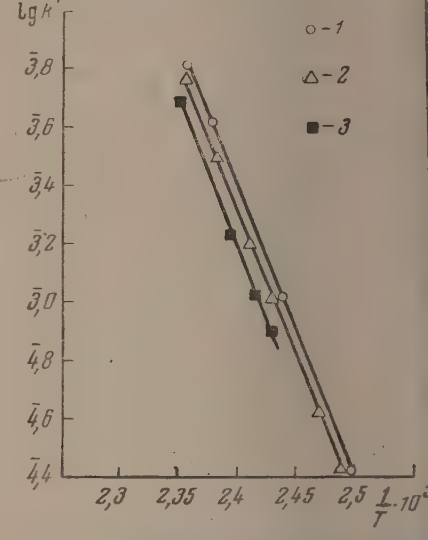


Рис. 4. Зависимость времени задержк вспышки фульмината ртути от темпе ратуры. *1* — 20 *мг*; *2* — 15 *мг*; *3* — 5 *мг*

характеризующей вместе с температурным коэффициентом степень зави симости времени задержки вспышки от температуры.

Температурные коэффициенты времени задержки вспышки и величин кажущейся энергии активации исследованных веществ сведены в таблиц

Температурные коэффициенты времени задержки вспышки и величины кажущейся энергии активации для оксалатов и фульминатов ртути и серебра

Вещество	Интервал температур °С	Температурный коэффициент	Кажущаяся энергия активации, *кал/моль*
Оксалат ртути	165—176	2,3	28 500
Фульминат ртути	135—145	3,6	40 170
Оксалат серебра	188—191	3,9	58 980
Фульминат серебра	175—177	(7—9)	(100 000)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные нами опыты показали, что зависимость времени задержк вспышки от величины навески существует. Для ртутных солей эта зав симость проявляется более резко, чем для серебряных. Результаты оп тов также позволяют считать, что утверждение Патри [3] об отсутстви влияния величины навески на время задержки вспышки фульмината рт неправильно.

Причиной ошибочного заключения Патри следует считать то, что он не учитывал возможности изменения влияния величины навески на время задержки вспышки при изменении температуры. Патри проводил свои опыты по изучению влияния величины навески на время задержки вспышки при высоких температурах, не затронув области низких температур, где эта зависимость существует. Утверждение о независимости времени задержки вспышки от величины навески встречается в работах и других авторов [4], ссылающихся на выводы Патри и принявших их как доказанное положение.

Причина влияния величины навески на время задержки вспышки, повидимому, связана с явлением саморазогрева. Наличие саморазогрева перед вспышкой экспериментально установлено для фульмината ртути [5]. Вполне вероятно, что он имеет место и перед вспышкой остальных солей, термическое разложение которых сопровождается выделением тепла. Влияние навески в большей степени проявляется тогда, когда взрыву предшествует реакция термического разложения, характеризующаяся не очень высоким значением температурного коэффициента. В этом случае требуется значительный перегрев для перехода медленного термического разложения во взрыв.

Если температурный коэффициент реакции термического разложения велик и вместе с тем велико изменение свободной энергии при взрыве, как, например, в случае оксалата серебра и фульмината серебра, резкий подъем скорости и переход медленного термического разложения во взрыв может произойти при меньшем саморазогреве; поэтому влияние величины навески проявляется слабее и обнаружить его становится труднее.

Это объяснение причины влияния величины навески согласуется с полученными нами для опробованных веществ данными по зависимости времен и задержки вспышки от температуры.

Наши опыты показывают, что в наибольшей степени влияние величины навески на время задержки вспышки проявляется для фульмината и оксалата ртути и в меньшей для оксалата серебра и совсем отсутствует для фульмината серебра.

Вместе с тем, согласно данным таблицы, температурный коэффициент времени задержки вспышки возрастает при переходе от оксалата двувалентной ртути к фульминату серебра.

ВЫВОДЫ

1. Время задержки вспышки фульмината и оксалата ртути, а также оксалата серебра зависит от величины навески.
2. Влияние навески на время задержки вспышки в наибольшей степени проявляется при низких температурах.
3. Влияние навески на время задержки вспышки объяснено как следствие саморазогрева.

Томский государственный
университет им. В. В. Куйбышева

Поступила
6. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

A. K. Ubbellode, Phil. Trans., 241, 197, 1948.
Ю. Б. Харитон и К. К. Андреев, Сборник «Инициирующие взрывчатые вещества, вып. 1, 90, 1935.
М. Патри, Горение и детонация взрывчатых веществ, Оборонгиз, Москва, 1940.
Н. Ф. Баум, Изв. Артиллерийской Академии Красной Армии им. Ф. Э. Дзержинского, 30а, 186, 1941.
J. Vanghan a. J. Phillips, Journ. Chem. Soc., 2736, 1949.
Tompkins Trans. Farad. Soc., 44; 206, 1948.
В. В. Болдырев, Труды Томского государственного университета, 126, 40, 1954.

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЗОНА С РЕЗИНОЙ

Н. Н. Знаменский

Атмосферный озон является важнейшим фактором, обуславливающим разрушение различных резиновых изделий в процессе их эксплуатации в естественных условиях. Процесс так называемого естественного старения резин, находящихся в атмосфере с весьма малым содержанием озона, порядка $2 \div 6 \cdot 10^{-6}$%, особенно сильно ускоряется в случае наличия растяжения или знакопеременных деформаций, сообщаемых резиновым изделиям при их эксплуатации. Солнечный свет, ускоряя обычно процесс озонного окисления резин, сам по себе также оказывает разрушительное действие на резины, являясь источником образования свободных радикалов — продуктов фотолиза перекисей [1—3].

Для эффективной борьбы с естественным старением резин необходимо в первую очередь знать механизм взаимодействия озона с резиной. К сожалению, несмотря на значительное число работ по исследованию озонного старения резин, как за рубежом, так и в Советском Союзе, вопрос механизма реакции озона с резиной или, точнее, с углеводородом каучука остается неясным.

В настоящее время известно [4], что озон, обладая способностью присоединяться к олефинам по месту двойной связи, образует озониды. Последние образуют на поверхности резины неэластичную пленку, которая разрушается даже под действием незначительных механических усилий, открывая таким образом доступ озону к внутренней «свежей» поверхности. Будучи весьма неустойчивыми, озониды могут и самостоятельно распадаться с разрывом молекулярной цепи в месте присоединения озона, т. е. по месту прежних двойных связей. Конечными продуктами распада озонидов являются карбоновые кислоты, а также альдегиды или кетоны.

В работах голландских химиков [5] дается механизм присоединения озона к алифатическим углеводородам и перегруппировки образовавшихся озонидов в изо-озониды, а именно:

```
  >C—C<             >C—C<          >C—O—C<              O
   |                 |  |                |          >C/ \C<
(+)O—O      →    (+)O  O      →          O      →    |    |
      \                 \                 \          O —— O
       O(−)              O(−)              O(−)
```

В этих же работах изучались кинетика и механизм реакций присоединения озона к бензолу (в растворах), его гомологам, а также и к ряду гетероциклических соединений. Было, в частности, найдено, что реакция присоединения озона к бензолу протекает в три стадии и описывается уравнением второго порядка.

В случае применения в качестве растворителя хлороформа константа скорости самой медленной стадии реакции, при которой образуется моноозонид бензола, составила $4{,}89 \cdot 10^{-5}$ *моль*$^{-1}$*л мин*$^{-1}$ при температуре — 31,2°С.

На основании результатов замеров при восьми различных температурах в пределах —40, —25°С вычислена энергия активации этой реакции, которая оказалась равной 11,9 (± 0,3) *ккал/моль*.

Цитированная работа дает представление о кинетике взаимодействия озона с циклическими ароматическими системами, но, разумеется, кинетика и константы реакции озона с молекулой углеводорода каучука будут иными.

Настоящая работа имела целью выяснение возможности установления характера этого процесса путем изучения кинетики удлинения резины — серного вулканизата натрийбутадиенового каучука в токе озона.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В подавляющем большинстве случаев при исследовании взаимодействия озона с каучуками и резинами в качестве критерия оценки стойкости того или иного образца к действию озона применялось время до появления на поверхности образца видимых невооруженным глазом трещин. Такой критерий оценки озоностойкости резин является субъективным, так как результаты измерений зависят в этом случае от состояния зрительных органов наблюдателя.

Этим, возможно, следует объяснить недостаточную убедительность выводов в работе Ю. С. Зуева и А. С. Кузьминского [6], пользовавшихся в своих опытах указанным критерием.

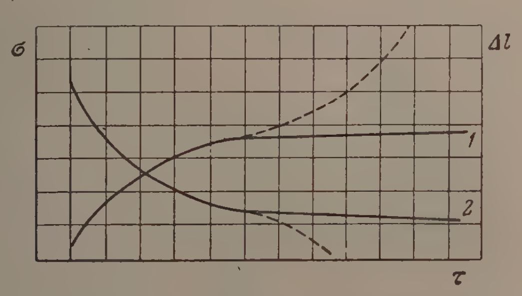


Рис. 1. Кривые: *1* — удлинения резины при постоянной нагрузке и *2* — релаксации напряжений

Нам представлялось более целесообразным выбрать такой объективный критерий количественной оценки структурных изменений резины под действием озона, который отражал бы эти изменения в начальный период реакции, когда никаких видимых признаков деструкции на образце еще не появляется. При выборе такого критерия мы исходили из общеизвестных закономерностей поведения деформированной резины.

В общем случае подходящими критериями могут быть релаксация напряжения при постоянной деформации или удлинение образца резины при постоянной нагрузке в атмосфере озона.

Если имеется образец резины, растянутый на некоторую определенную величину, то релаксация напряжений в этом образце во времени может быть описана кривой, представленной на рис. 1, *2*.

Согласно Тобольскому и Эндрьюсу [7], исследовавшим вулканизаты натурального каучука, релаксация напряжений в этих резинах имеет две области. Из них первая соответствует обычным температурам и короткому времени. В этой области релаксация протекает за счет преодоления ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между молекулярными цепями. Здесь происходит упорядочение конфигурации цепей. Вторая область, отвечающая большому времени и зависящая от действия внешних факторов (температура, окисление кислородом и пр.), сопровождается разрывом молекулярных цепочек. Имеются и другие толкования второй, медленной стадии процесса. Достижение равновесного состояния, особенно для случая наполненных резин при отсутствии внешних факторов, связано практически с очень большим временем. Ветвь кривой *2*, отвечающая равновесному или условно-равновесному состоянию, не параллельна оси абсцисс.

Такую же качественную картину мы будем наблюдать и при удлинении резины под действием постоянной нагрузки (кривая *1*). Если, однако, образец резины, деформированной тем или иным способом, поместить в атмосферу озонированного воздуха, доведя образец предварительно до равновесного или условно-равновесного состояния, то характер процессов

релаксации напряжения или удлинения образца, отвечающих правым ветвям кривых *1* и *2* рис. 1, резко изменится. В этом случае окислительные процессы, нарушающие структуру резины, будут протекать с высокими скоростями. Зависимость, например, удлинения образца от времени примет экспоненциальный характер (см. пунктир на кривой *1* рис. 1). Чем сильнее внешнее воздействие на резину (в нашем случае озон различных концентраций), тем раньше наступает нарушение структуры образца и тем больше будут наблюдаемые отклонения. В результате этого процесса образец в конечном счете полностью разрушится. Остается вопрос — который из названных методов является более точным? С точки зрения точности метода, критерий релаксации напряжения более приемлем, однако постановка эксперимента в этом случае довольно сложна.

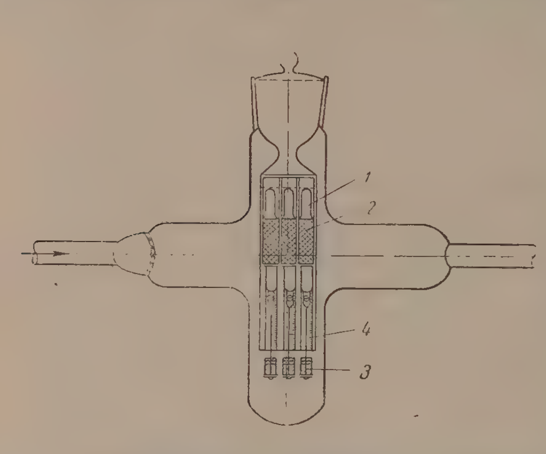


Рис. 2. Озонная камера. *1* — зажимы, *2* — образцы резины, *3* — груз, *4* — микрошкала

Метод, основанный на измерении удлинения образца резины под действием озона, может иметь погрешности за счет изменения поперечного сечения образца при появлении на нем трещин В этом случае на скорость удлинения образца под действием озона наложится некоторое ускорение удлинения за счет возрастания нагрузки(при уменьшении сечения).

Однако эту погрешность можно свести к минимуму за счет ограничения области кинетических расчетов пределом удлинения 1—1,5% от исходной длины образца, при котором никакого сколько-нибудь существенного изменения сечения образца не происходит. Разумеется, начальные напряжения у исследуемых образцов должны быть одинаковыми, что легко осуществить, подбирая образцы по величине условно-равновесного модуля.

Метод измерения удлинения резины был применен в настоящей работе с использованием разработанного нами прибора, представленного на рис. 2.

Устройство прибора просто и не требует разъяснений. Отсчет удлинения образца во время опытов велся при помощи горизонтального микроскопа.

В качестве объектов исследования были взяты серные вулканизаты очищенного обычными методами натрийбутадиенового каучука. Образцы готовились вулканизацией каучука в оптимуме в прессе и вырубались в виде полосок шириной 10 *мм*, толщиной 0,3—0,5 *мм* и рабочей длиной 20 *мм*. Озон получался в разрядной трубке Бертло — Сименса, питаемой через стабилизатор напряжения током напряжения 10 kV. Контроль нагрузки генератора озона осуществлялся при помощи включенных в первичную цепь вариатора напряжения и лабораторного милливольтметра с зеркальной шкалой (класс точности 0,5).

Концентрация озона в потоке определялась каждые 10 мин. методом окисления иодистого калия и титрования выделившегося иода гипосульфитом натрия.

Изучалась кинетика взаимодействия озона с резиной при разных концентрациях озона в пределах $0{,}6—4 \cdot 10^{-3}$%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии опытов изучалось влияние концентрации озона на озоностойкость серного вулканизата натрийбутадиенового каучука. Кинетика процесса определялась для концентраций озона 4,3; 2,1 и $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ объемн. %.

В результате опытов были получены кривые удлинение — время, представленные на рис. 3, в полулогарифмических координатах $\ln \Delta l - \tau$.

Как видно из рис. 3, продолжая прямые до пересечения с осью абсцисс, мы получаем на оси абсцисс отрезки τ', которые отвечают индукционному

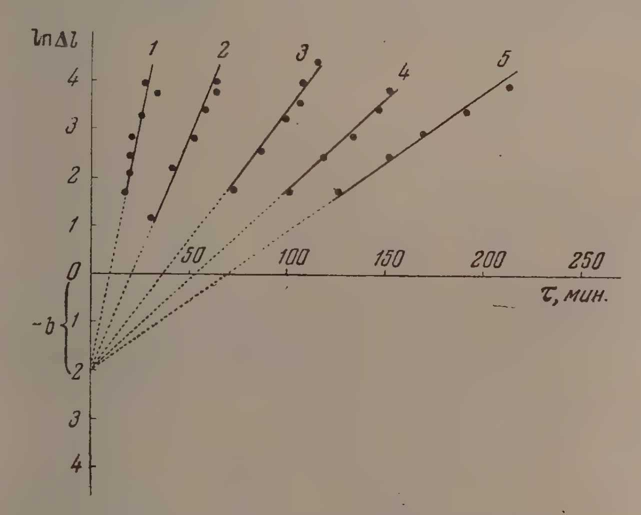


Рис. 3. Кривые «Натуральный логарифм удлинения — время»
1 — $4{,}06 \cdot 10^{-3}$%; 2 — $2{,}94 \cdot 10^{-3}$%; 3 — $2{,}05 \cdot 10^{-3}$%; 4 — $1{,}075 \cdot 10^{-3}$%; 5 — $0{,}6 \cdot 110^{-3}$%

периоду для каждой концентрации озона. Во всех случаях полученные кривые являются экспоненциальными и могут быть описаны приближенным уравнением:

$$\Delta l = e^{k\tau - b}, \tag{1}$$

где Δl — удлинение образца; k — константа скорости удлинения; τ — время в минутах; b — постоянная.

Однако это уравнение будет неправильно в начальный момент, так как при $\tau = 0$ Δl тоже должно быть равно нулю, а из уравнения (1) следует, что при $\tau = 0$ $\Delta l = e^{-b} \neq 0$.

Нам представляется возможным заменить уравнение (1) на

$$\Delta l = e^{-b}(e^{k\tau} - 1), \tag{2}$$

которое при $k\tau > 3$, а именно такие значения $k\tau$ и имеют место в наших опытах, практически совпадает с уравнением (1).

Уравнение (2) при $\tau = 0$ дает правильный ответ, т. е. $\Delta l = 0$.

Уравнение (2) может быть получено, если принять, что скорость удлинения резины под действием озона представляет собой функцию двух переменных: скорости удлинения k за счет изменения структуры резины под действием озона и некоторой весьма малой скорости w, обусловленной действием приложенной к образцу постоянной нагрузки.

Выше было указано, что последняя величина характеризует условно равновесное состояние образца резины. В таком случае мы можем написать

$$\frac{d\Delta l}{d\tau} = k\Delta l + w. \tag{3}$$

Уравнение (3) можно привести к виду:

$$\frac{d\Delta l k}{k\Delta l + w} = kd\tau. \tag{4}$$

Интегрируя уравнение (4) в пределах от 0 до τ и от 0 до Δl, получим

$$\frac{k}{w}\Delta l = e^{k\tau} - 1,$$

откуда

$$\Delta l = \frac{w}{k}(e^{k\tau} - 1), \tag{5}$$

т. е. мы получили формулу, аналогичную (2).

Отсюда следует, что множитель e^{-b} представляет собой отношение скоростей: w и k.

Следует иметь в виду, что если, как указано выше, w очень мала, то при сколько-нибудь значительных τ и Δl отношение $w/k\,\Delta l \ll 1$ и, следовательно, $e^{k\tau} \gg 1$, и замена формулы (5) на (1) вполне оправдана.

Из рис. 3 видно, что величина b одинакова для различных концентраций O_3, а из этого следует, что отношение w/k не зависит от концентрации озона. Поскольку, как будет показано ниже, $k \sim [O_3]^2$, это значит, что и $w \sim [O_3]^2$.

Величину w можно вычислить из соотношения:

$$\frac{w}{k} = e^{-b};\ w = ke^{-b}. \tag{6}$$

Величина e^{-b} определяется графически из рис. 3. Время до разрыва образца определяется прямым экспериментом. Таким образом, озоностойкость исследуемого образца резины мы можем оценивать одновременно по трем показателям: константе скорости удлинения k, определяемой из кинетических данных в ограниченных пределах 1—1,5% удлинения образца, индукционному периоду τ' и времени до разрыва образца $\tau_{разр}$.

Уравнение (3) описывает в общем виде самоускоряющийся во времени процесс. Если допустить, что скорость удлинения образца резины под действием озона пропорциональна скорости химической реакции озона с углеводородом каучука, то можно было бы сделать однозначный вывод о характере данного процесса.

Однако, учитывая ряд совместно действующих здесь факторов (соотношение l и S образца в каждый момент времени, изменение истинного напряжения по мере деструкции образца, что влияет на скорость химического процесса), нельзя исключать некоторую, незначительную для данных пределов удлинения погрешность при оценке скорости реакции озона с углеводородом каучука.

В силу этого гипотеза о пропорциональности скорости удлинения образца скорости химической реакции с озоном нуждается в проверке другими методами. В пользу этой гипотезы говорит факт торможения процесса различными ингибиторами, что показано в наших дальнейших опытах с применением данного кинетического метода, а также известно и из ряда прежних работ различных авторов [8—11] и из практики производства и эксплуатации резиновых изделий.

В табл. 1 представлены результаты расчетов опытов по влиянию концентрации озона на озоностойкость вулканизатов натрийбутадиенового каучука.

Таблица 1

Влияние концентрации озона на озоностойкость вулканизата натрийбутадиенового каучука

Концентрация озона · 10^{-3}%	Индукционный период τ', мин.	Время до разрыва образца $\tau_{разр}$, мин.	Константа скорости удлинения k, мин.$^{-1}$	
			абсолютн.	относит.
4,06	10	33	0,110	100
2,94	22	66	0,056	51
2,05	38	120	0,030	27
1,075	55	160	0,020	18
0,61	70	210	0,016	14

Как следует из данных табл. 1, линейной зависимости между величинами константы скорости k и концентрацией озона не наблюдается. Здесь имеет место квадратичная зависимость константы k от концентрации, т. е.

$$k = ac^2. \quad (7)$$

При исследовании зависимости между начальным растяжением образца (и, следовательно, величиной истинного начального напряжения) и скоростью процесса озонного растрескивания было найдено, что для данного типа резины скорость удлинения образца в токе озона, характеризующая интенсивность действия озона, весьма существенно зависит от величины начального растяжения.

Таблица 2

Влияние начального растяжения образца серного вулканизата СКБ на кинетику удлинения его в токе озона при концентрации последнего 4 · 10^{-3} %

Начальное растяжение %,	k, мин.$^{-1}$		Время до разрыва образца $\tau_{разр}$, мин.
	абсолютн.	относит.	
10	0,079	100	57
15	0,085	108	47
20	0,144	182	33
25	0,154	195	32
30	0,190	240	36
40	0,230	291	27
50	0,335	424	23

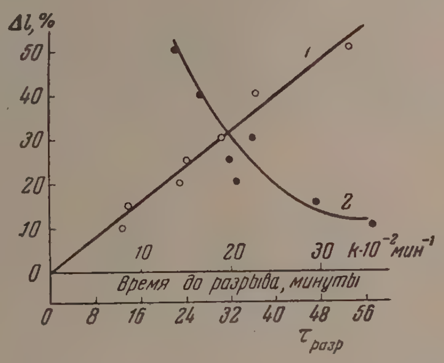


Рис. 4. Зависимость 1 — k и 2 — времени до разрушения образца $\tau_{разр}$ от величины начального растяжения резины Δl

Кривая начальное растяжение — константа скорости удлинения (рис.4) отвечает уравнению:

$$\Delta l = ak. \quad (8)$$

Однако следует отметить, что при небольших удлинениях в пределах до 15% от начального, влияние напряжения на скорость удлинения образца в токе озона незначительно, что видно из данных табл. 2. Из приведенных данных также следует, что для серного вулканизата СКБ никаких критических точек, отвечающих максимуму интенсивности озонного растрескивания, не наблюдается.

Была исследована также зависимость скорости удлинения образцо натрийбутадиенового каучука от добавок некоторых ингибиторов озон ного окисления.

Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние противоозоностарителей ацетонанила и альдоль-α-нафтиламина на озоно стойкость серного вулканизата СКБ

Концентр. озона · 10^{-3}%	Концентрация противоозоностарителя в вес. ч. на каучук	Индукц. период τ′, мин.	Время до разрыва образца $\tau_{разр}$, мин.	k, мин.$^{-1}$	
				абсолютн.	относит.
1,075	0 (контрольн.)	65,5	160	0,04	100
1,05	0,5 ацетонанила	44,3	176	0,0336	84
1,08	1,0 »	216,5	441	0,0164	41
1,02	3,0 »	—	6000	0,00063	1,58
1,01	0 (контрольн.)	7	44	0,107	100
1,02	0,5 альдоля	9	58	0,092	86
1,07	3,0 »	14	50	0,094	88
1,04	5,0 »	28	101	0,047	44

Результаты всех этих опытов показали возможность количественной оценки происходящих в резине структурных изменений под воздействием озона в зависимости не только от концентрации озона, но и от состава резины, что имеет практическое значение для изучения эффективности различных противостарителей и влияния других ингредиентов (ускорителей, наполнителей, мягчителей) на озоностойкость резин.

В заключение автор выражает глубокую признательность В. В. Воеводскому за интерес к работе и ценные советы при обработке результатов исследования.

ВЫВОДЫ

1. Разработан кинетический метод исследования процесса взаимодействия озона с резиной, основанный на измерении удлинения помещенного в атмосферу озона образца резины при постоянной нагрузке.

2. На примере серного вулканизата натрийбутадиенового каучука показано, что удлинение образца резины при постоянной нагрузке в токе озона является процессом, самоускоряющимся во времени. Дана математическая интерпретация этого процесса.

3. Показано, что скорость удлинения образца изменяется пропорционально квадрату концентрации озона.

4. Установлено наличие прямолинейной зависимости скорости удлинения образца резин в токе озона от величины начального напряжения в бразце.

5. Предложена гипотеза о пропорциональности скорости удлинения резины в токе озона скорости химической реакции озона с углеводородом каучука.

6. Подтвержден известный ранее факт торможения реакции озонного окисления некоторыми органическими соединениями.

7. Показана возможность исследования влияния ингредиентов резиновых смесей на сопротивление соответствующих резин действию озона путем оценки этого влияния одновременно по трем количественным показателям.

Институт резиновых изделий
широкого потребления
Москва

Поступила
16. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

. J. Crabtree a. R. S. Biggs, Journ. Polym. Sci, 11, 280, 1953.
. I. L. Bolland, Rubb. Chem. Techn., 21, 639, 1948.
. Б. А. Догадкин и И. Г. Соболева, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, М., 1952, стр. 108—115.
. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947.
. J. P. Wilbaut, Ind. Chim. Belge, 20, 1, 1955.
. Ю. С. Зуев и А. С. Кузьминский, Старение каучуков и резин и повышение их стойкости, Госхимиздат, 1952, стр. 38—53.
. A. Tobolsky, R. Andrews, Rubb. Chem. Techn., 18, 731, 1945.
. M. Throdahl, Ind. Eng. Chem., 39, 514, 1947.
. D. C. Thompson, B. H. Baker a. R. W. Brownlow, Ind. Eng. Chem., 44, 850, 1952.
. C. P. Pinazzi a. M. Billuart, R.G.C., 31, 123, 1954.
. R. F. Shaw, Z. T. Osserfort a. W. J. Touhey, Rubb. World, 30, 636, 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

В. Н. Цветков и С. Я. Котляр

Измерение абсолютных мутностей и асимметрии светорассеяния ра-творов высокомолекулярных веществ является одним из наиболее н-дежных и непосредственных методов определения молекулярного ве- и размеров растворенных макромолекул. В предыдущих работах эти методом были исследованы растворы полистирола, полиизобутилена [и ряда фракций полиметилметакрилата [2] и полидихлорстирола [3

В настоящей работе метод светорассеяния используется для опред-ления средневесовых молекулярных весов фракций поливинилацетата Фракции были получены дробным осаждением из образцов, приготовле-ных полимеризацией мономера в различных условиях (в растворе, в бло-ном состоянии и в эмульсии). В качестве растворителя был использова ацетон, предварительно высушенный и перегнанный при 56°. Пригото-ленные растворы тщательно фильтровались через стеклянные фильтр *№ 3* и *№ 4*. Исходная концентрация раствора определялась методом выпар-вания. Последующие концентрации каждой фракции получались разба-лением раствора исходной концентрации непосредственно в кювете.

Измерение мутности τ рассеянного света производилось поляризацио-ным фотометром, описанным ранее [1,2].

Молекулярные веса M фракций определялись экстраполяцией конце-трационной зависимости [4] величины cH/τ к значениям $c=0$:

$$\frac{cH}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc. \qquad (\ldots$$

Здесь

$$H = \frac{32\pi^3}{3} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \frac{1}{\lambda^4 N_A},$$

$\tau = \tau_{раствора} - \tau_{растворителя}$ — избыточная мутность раствора. В случа малых рассеивающих частиц

$$\tau = \frac{16}{3}\pi R_{90},$$

где R_{90} — отношение Релея для рассеяния под углом 90°; n — показа-тель преломления раствора; c — концентрация в $г/см^3$; N_A — числ Авогадро; λ — длина волны падающего света; B — второй вириальны коэффициент осмотического уравнения.

Поправками на деполяризацию и асимметрию рассеянного света м пренебрегаем, ввиду их ничтожного значения [2,5] для полимеров, моле-кулярный вес которых лежит между 10^5 и 10^6. Величина $\partial n/\partial c$ опреде-лялась рефрактометрически и оказалась равной 0,098: $n_{растворителя} = 1,3591$ ($\lambda = 5460$ Å) при 20° С.

Из этих данных была вычислена величина H:

$$H = 1,073 \cdot 10^{-6}.$$

Мутность растворов поливинилацетата определяли сравнением их мутностью эталонного раствора.

Абсолютное значение мутности эталонного раствора, равное $4{,}8\cdot10^{-4}$ *см*$^{-1}$, ло получено как среднее из сравнения его с сероуглеродом [6] $=7{,}35\cdot10^{-4}$ *см*$^{-1}$ при $\lambda=5460$ Å) и бензолом [7] ($\tau=2{,}36\cdot10^{-4}$ *см*$^{-1}$ и $\lambda=5460$ Å).

График зависимости cH/τ от c для фракций поливинилацетата в ацене представлен на рис. 1.

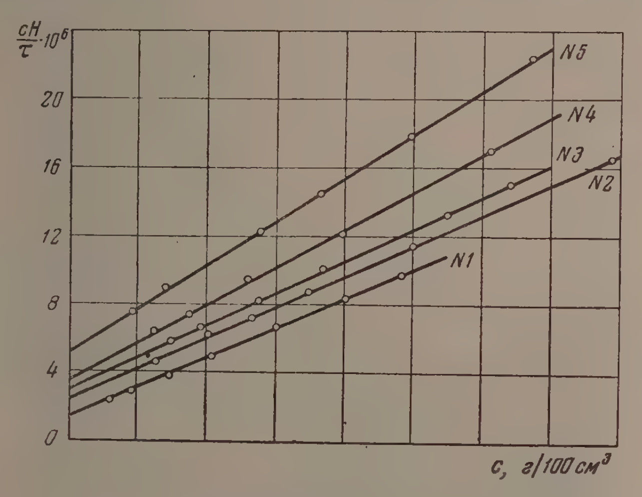


Рис. 1. Концентрационная зависимость мутности

Полученные средневесовые молекулярные веса фракций поливинилцетата даны в таблице.

В таблице приведены также значения B в *см*^{3} *моль*/*г*^{2}, определенные з наклона кривых, выражающих зависимость cH/τ от c.

Как видно из приведенных данных, величина второго вириального оэффициента зависит от молекулярного веса исследованных фракций, меньшаясь с его увеличением.

$M\cdot10^{-5}$	$B\cdot10^4$	$[\eta]\,\frac{100\ см^3}{г}$	$\overline{h}\approx 2\,r\eta\cdot10^{-6}$	$h_c\cdot10^{-6}$	$\frac{\overline{h}}{h_c}$
7,15	4,4	1,72	8,4	2,80	3,0
3,7	4,9	1,12	5,9	2,02	2,9
3,3	5,1	0,98	5,4	1,90	2,8
2,8	5,2	0,88	4,9	1,75	2,8
1,85	6,3	0,71	4,0	1,43	2,8

Для всех исследованных фракций были произведены вискозиметриэские измерения.

Измерения относительной вязкости растворов фракций поливинилацеата в ацетоне дали линейную зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации c, представленную на рис. 2.

Значения характеристической вязкости $[\eta]$, полученные экстраполяцией рямых к $c=0$, приведены в таблице.

На рис. 3 графически представлена зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$. Как идно из рис. 3, эта зависимость, в пределах экспериментальных ошибок, вляется прямолинейной и может быть выражена уравнением

$$[\eta]=1{,}58\cdot10^{-4}\cdot M^{0{,}69}. \quad (2)$$

В литературе имеется ряд работ [8,9], в которых определялись средн численные молекулярные веса M_c фракций поливинилацетата осмотич ским методом и проводились вискозиметрические исследования этих фра ций. Полученные при этом формулы, связывающие M_c с $[\eta]$ в ацетоновы растворах, хорошо согласуются с нашей формулой (2).

Напротив, наши данные расходятся с результатами Босворта и др. [10 производивших исследование светорассеяния поливинилацетата в эти ацетате и пришедших к вывод о значительной разветвленност их образцов.

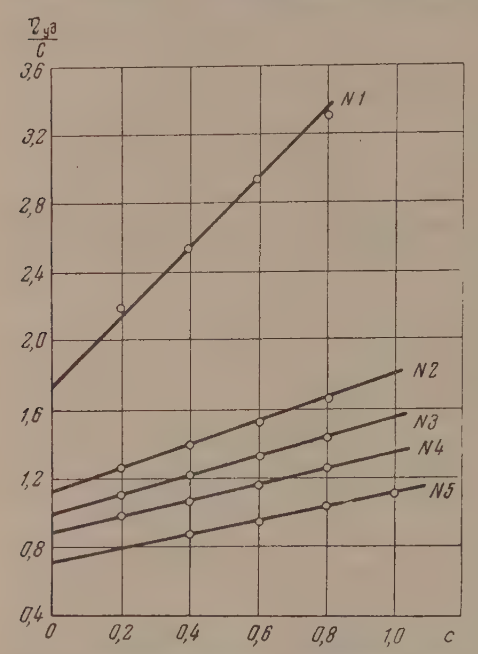


Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной вязкости

Как известно [11], развет вленность макромолекул може быть количественно оценен определением их размеров растворе.

Для исследованных нам фракций гидродинамически размеры молекул можно вычис лить из характеристически вязкостей их растворов. Так по теории Дебая [12] радиу гидродинамически эквивалент ной сферы r_η молекулы:

$$r_\eta = \left(\frac{2,5}{\varphi(\sigma)} \frac{30}{\pi N_A}\right)^{1/3} (M\,[\eta])^{1/3}. \quad (3$$

Для значения показателя сте пени 0,69 в нашем уравнении (2 по таблице Дебая находим фак тор прозрачности $\varphi(\sigma) = 1,25$ откуда

$$2r_\eta = 6,35 \cdot 10^{-8} (M\,[\eta])^{1/3}. \quad (4$$

Теория Кирквуда — Райз мана [13] приводит к зависимости между r_η, M и $[\eta]$, которая отли чается от (3) и (4) лишь тем, что ее правая часть увеличена в 1,26 раза [14] т. е. коэффициент в (4) равен $8 \cdot 10^{-8}$.

Используя имеющийся экспериментальный материал для среднег квадратичного расстояния между концами молекулярной цепи $\bar{h} \approx 2r$ предлагается эмпирическая формула, отличающаяся от (4) тем, что в не коэффициент 6,35 заменен на 7,8.

Экспериментальные значения $h \approx 2r_\eta$, вычисленные по (4) с использо ванием коэффициента 7,8, приведены в четвертом столбце таблицы. В пя том столбце таблицы даны теоретические значения средних статистиче ских длин молекулярных цепей поливинилацетата, вычисленные в пред положении линейности цепочки, полной свободы вращения вокруг свя зей С—С и отсутствия объемных эффектов по формуле:

$$h_c^2 = l^2 \frac{1 + \cos\vartheta}{1 - \cos\vartheta}\, 2\, \frac{M}{M_g} = 3,08^2 \cdot 10^{-16} \frac{M}{M_g}, \quad (5$$

где l — длина валентной связи С—С ($l = 1,54 \cdot 10^{-8}$ *см*), $\mu = 71°$, $M_g = 8$ (молекулярный вес мономера).

Как следует из приведенных данных, отношение $\bar{h}/h_c$ (последний стол бец) для всех фракций близко к трем (несколько возрастая с ростом M) Таким образом размеры макромолекул поливинилацетата в ацетоне весьма близки к размерам макромолекул других типично линейных полимеров

аких как полистирол [1,3], полиизобутилен [1] и полиметилметакрилат 2] в хороших растворителях.

Комбинация (2) и (3) показывает, что $r\eta$ фракций изменяется пропорционально $M^{0,56}$, что является типичным для линейных макромолекул в хорошем растворителе.

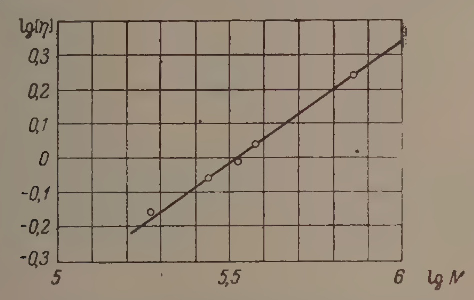


Рис. 3. График зависимости lg[η] от lg M для фракции поливинилацетата в ацетоне.

Таким образом, наши опыты приводят к выводу, что поливинилацетат, приготовленный обычным способом, является линейным полимером, в противоположность утверждению, сделанному в работе [10].

ВЫВОДЫ

Методом светорассеяния определены молекулярные веса ряда фракций поливинилацетата в ацетоне. Предложена формула зависимости характеристической вязкости фракций от их молекулярного веса. Показано, что в исследованных образцах не могло быть значительных разветвлений.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
19. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, К. Г. Киселева, ДАН, 74, 221, 1950.
2. В. Н. Цветков, Н. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, ЖЭТФ, 26, 345, 1945.
3. Э. В. Фрисман и Л. Шалаева, ДАН, 101, 907, 1955.
4. P. Debye, Journ. Chem. Phys., 51, 18, 1948.
5. Э. В. Фрисман и В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 18, 126, 1948.
6. R. H. Blaker, R. M. Badger a. T. S. Gilmann, Journ. Phys. Coll. Chem., 53, 794, 00.
7. J. Hengstanberg, Makromolek. Chem., 6, 127, 1951.
8. R. H. Wagner, Journ. Pol. Sci., 2, 21, 1947.
9. C. Govaerts a. Smets, Journ. Pol. Sci., 2, 612, 1947.
10. P. Bosworth, C. R. Masson, H. W. Melville, G. W. Peaker, Journ. Pol. Sci., 9, 565, 1952.
11. В. Н. Цветков, ДАН, 87, 1123, 1951.
12. P. Debye a. Bueche, Journ. Chem. Phys., 16, 573, 1948.
13. J. G. Kirkwood a. J. Riseman, Journ. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
14. G. V. Schulz, H. J. Cantow a. Meyerhoff, Journ. Pol. Sci., 10, 79. 1953.

МЕТОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ. II

М. Х. Карапетьянц

Настоящая статья посвящена рассмотрению одного случая методо сравнительного расчета различных свойств на частном примере тепловы эффектов ΔH. Лежащие в основе этого случая линейные соотношени для ΔH принимают вид

$$\Delta H_{II} \approx A_1 \Delta H_I + B_1, \quad (1)$$

$$\Delta H \approx A_2 G + B_2, \quad (2)$$

$$\Delta H_{\Pi_2} \approx A_3 \Delta H_{\Pi_1} + B_3, \quad (3)$$

$$\Delta H_N \approx A_4 \Delta H_M + B_4, \quad (4)$$

$$\Delta H_M \approx A_5 G_M + B_5 \quad (5)$$

и

$$\Delta H_{\Pi_2'} \approx A_6 \Delta H_{\Pi_1'} + B_6. \quad (6)$$

Соотношение (1) было рассмотрено в [1]. Ниже на единичных примера кратко описаны соотношения (2)—(6). Многие из этих примеров, иллю стрирующих справедливость перечисленных соотношений, могут служит предметом самостоятельного исследования и дать числовой материа для соответствующих свойств неизученных веществ. Ограничимся глав ным образом процессами, для которых ΔH—стандартная теплота образо вания**.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ С ДРУГИМИ СВОЙСТВАМИ В РЯДУ ПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ПРИ ПОСТОЯННЫХ УСЛОВИЯХ)

В уравнении (2) сопоставлены (при данных условиях) теплоты образо вания в одном ряду родственных соединений с другими свойствами эти соединений. К таким свойствам относятся те, закономерное изменени которых при переходе от вещества к веществу ряда аналогично закономер ному изменению теплоты образования в рассматриваемом ряду веществ Этими свойствами могут быть как подобные теплоте образования, т. е имеющие одинаковую с ней размерность (энергетические характеристик процесса), так и иные свойства.

К числу зависимостей первого вида прежде всего можно отнести взаимо связь между тепловыми эффектами различных процессов, т. е. перекрест ное применение некоторых уравнений вида (1), перечисленных в табл. 3 [1] В частности, для высших членов гомологических рядов, для которых спра ведливо уравнение $(\Delta H_{\text{сгор}})_{II} \approx A_1 (\Delta H_{\text{сгор}})_I + B_1$, можно воспользоватьс зависимостью

$$\Delta H \approx A_2 \Delta H_{\text{сгор}} + B_2, \quad (7)$$

---

* Окончание ранее опубликованной [1] статьи.

**Слово «стандартная» в дальнейшем опущено; кроме того, там, где идет речь о $t = 25°$ С, опущен и температурный индекс, т. е. под теплотой образования подразумевается величина ΔH°_{298}.

Значения ΔH (если это специально не оговорено) ради единообразия заимствованы из одного источника — сводки [2] или соответственно из сводки [3].

На линейные соотношения (для некоторых групп неорганических соединений) между теплотами образования, растворения (и гидратации) обратил внимание Лотье [4]. К числу описываемых зависимостей относится и приближенное уравнение

$$U \approx A_2 \Delta H + B_2, \tag{8}$$

в котором сравниваются энергии решетки и теплоты образования галогенидов данного металла [5]*, а также уравнение

$$E \approx A_2 \Delta H + B_2, \tag{9}$$

которое для сопоставления энергий активации и теплот реакции в рядах радикальных реакций было рассмотрено В. В. Воеводским [7]. К перечисленным можно было бы присоединить и приближенное уравнение В. П. Шишокина [8]

$$\frac{\Delta H}{w} \approx A_2 \varphi(I) + B_2 \tag{10}$$

при $\varphi(I) = I$ (здесь w — валентность и I — ионизационный потенциал). Укажем попутно и на уравнение

$$\Delta H_{\text{пар}} \approx A_2 \Delta H_{\text{пл}} + B_2, \tag{11}$$

в котором сопоставлены теплоты парообразования и плавления. Это уравнение иллюстрируется на нескольких примерах на рис. 1. Оно, разумеется, не может привести к достаточно точным результатам, так как строго количественного соответствия хода величин $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пар}}$ в ряду сходных веществ в общем случае не должно наблюдаться. Однако во многих случаях уравнение (11) дает удовлетворительное согласие с опытом. Точное же следование этому уравнению инертных газов, повидимому, обусловлено тем, что все вещества этого ряда характеризуются одним (чисто дисперсионным) типом связи.

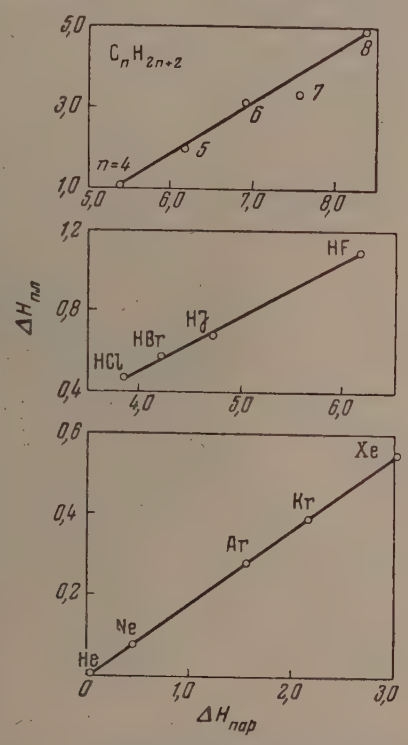


Рис. 1. Взаимосвязь между теплотами парообразования и плавления (*ккал/моль*) в некоторых рядах сходных веществ при $P = 1$ *атм*

В ряде работ был установлен и рассмотрен параллелизм между теплотой образования и сжатием, испытываемым соединением при его образовании [9—18]; в некоторых из них [14—18] эта связь облечена в математическую форму. Некоторые из предложенных уравнений можно обобщить в виде соотношения

$$\Delta H \approx A_2 \Delta V + B_2 \tag{12}$$

в котором A_2 и B_2 — постоянные для ряда сходных веществ** и которое следовало бы назвать правилом Н. Н. Бекетова, так как он, повидимому, впервые указал, что в ряде случаев сжатие и ΔH пропорциональны друг

* См. также [6].

** Величина ΔV — условная, так как одни авторы сопоставляют ΔH с абсолютным сжатием, другие — с так называемой константой сжатия, третьи выражают сжатие в процентах, четвертые вводят в сопоставление объем соединения и т. д.

другу. В связи с этим отметим, что если рассматривать ΔH — ΔI зависимость для самых разнообразных веществ, как это, например делают Кубашевский и Эванс [19], то это дает мало удовлетворительный результат. Но достаточно на рис. 93 в [19] соединить точки для сходных веществ, чтобы убедиться в удовлетворительном соответствии опытных данных уравнению (12). Аналогичные соображения справедливы в отношении уравнения (9).

К числу соотношений, в которых ΔH сопоставляется с неэнергетичскими свойствами, относятся и зависимости, установленные Хенглейно [20], В. А. Комаровым [21], М. М. Самыгиным [22].

Некоторые из упомянутых уравнений можно было бы отнест к соотношениям первого типа, так как в них ΔH сопоставляется с величинами, которые связаны с работой, сопровождающей течение процесса Другие принадлежат к уравнениям, основанным на сочетании практическ аддитивных величин. В связи с этим отметим, что к уравнениям, предложенным в [22], можно было бы присовокупить ряд других, полученны сочетанием ΔH (или $\Delta H_{\text{сгор}}$) с различными свойствами, которые в гомологических рядах практически аддитивны.

К первому типу соотношений вида (2) примыкает и взаимосвязь межд изобарными потенциалами и теплотами образования различных вещест [23], соответствующая уравнению

$$\Delta H \approx A_2 \Delta Z + B_2. \qquad (13$$

Хотя на практике область применения этого уравнения ограничена, ка правило, вычислением ΔZ по ΔH, однако мыслимы случаи расчета и ΔH по ΔZ. Так, например, при помощи уравнения (13) можно вычислить тепловой эффект реакции, проводимой в гальваническом элементе, не измеря температурного коэффициента э. д. с. Частному случаю уравнения (13) когда в нем коэффициент $A_2=1$, а коэффициент B_2 пропорционален изменению числа молей газообразных реагентов Δn (при $T=298°$K $B_2=6{,}7\Delta n$ отвечает правило Н. И. Кобозева [24]. Если A_2 и B_2 близки соответственно к единице и нулю, то (13) обращается в равенство, тождественно принципу Бертело. Укажем также, что для частного случая процессо гидратации ионов в бесконечно разбавленном растворе уравнение (13) (несколько иной форме) было описано С. И. Дракиным [25].

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ В РЯДУ ПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

В этом разделе кратко рассмотрим некоторые примеры применения приближенного уравнения (3), в котором ΔH_{Π_1} и ΔH_{Π_2} — тепловые эффекты (например, теплоты образования) в одном ряду веществ, взятых при двух значениях переменного параметра Π.

Существование этой зависимости следует из того, что если значения переменного параметра Π_1 и Π_2 будут достаточно близки друг к другу то характер изменения ΔH_{Π_1} и ΔH_{Π_2} при переходе от вещества к веществу в пределах одного ряда родственных веществ должен быть одинаковым*.

Ограничимся случаем, когда $\Pi = T$.

Если T_1 мало отличается от T_2, то можно принять, что скачок теплоемкости ΔC_P для реакции образования данного соединения из простых веществ не зависит от температуры. Тогда уравнение Кирхгоффа

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \, dT \qquad (14)$$

* См. также стр. 1110.

примет вид

$$\Delta H_{T_2} \approx \Delta H_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1). \tag{15}$$

Сочетая уравнение (3), записанное применительно к данному веществу, с уравнением (15), после исключения ΔH_{T_2} получим

$$\Delta H_{T_1} \approx \frac{\Delta C_P (T_2 - T_1) + B_3}{1 - A_3} \tag{16}$$

или

$$\Delta H_{T_1} \approx A_2 \Delta C_P + B_2, \tag{17}$$

где $A_2 = (T_2 - T_1)/(1 - A_3)$ и $B_2 = B_3/(1 - A_3)$.

Таким образом уравнения (3) и (17) должны удовлетворяться одновременно. Правда, (17) может привести к менее точным результатам потому,

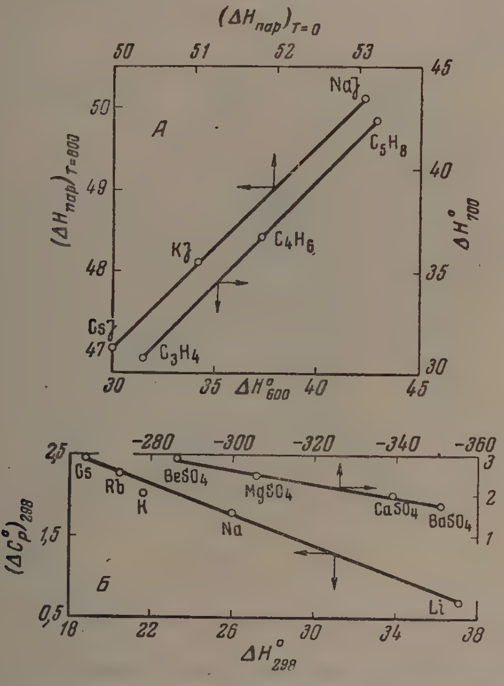


Рис. 2. *А* — взаимосвязь между теплотами образования (*ккал/моль*) некоторых 1-алкинов при 600° и 700° К и между теплотами испарения (*ккал/моль*) NaJ, KJ и CsJ при 0° и 800° К (значения $\Delta H_{пар}$ заимствованы из сводки [26]); *Б* — взаимосвязь между стандартными теплотами (*ккал/моль*) и изменениями теплоемкостей (*ккал / град моль*) при возгонке металлов и образовании кристаллических сульфатов из простых веществ (t=25°С)

что A_3 близко к единице (к тому же A_3 тем ближе к единице, чем ближе T_2 к T_1, т. е. чем точнее допущение ΔC_P =const). В уравнении (17) обе переменные могут быть отнесены к одинаковой температуре. Поэтому, если под T_1 иметь в виду температуру 298°К, то проще проверять применимость уравнения (17)*, так как данные для T=298°К наиболее доступны.

* Уравнение (17) можно отнести к соотношениям типа (2).

Уравнение (3) применимо как к теплотам образования, так и к тепловым эффектам других процессов, в частности к реакциям горения, диссоциации и т. д., а также к фазовым превращениям. Рис.2,*А* непосредственно и рис. 2,*Б* косвенно иллюстрируют эту возможность на нескольких примерах.

Наиболее точными будут результаты расчета по уравнению (3) для гомологических рядов, так как вследствие того, что по составу один гомолог отличается от другого лишь количеством атомов, здесь будет сказываться меньше, чем в других случаях, то, что ΔH является параметром процесса, а не состояния. Для гомологов уравнение (17) приведет к точным результатам, так как для этих веществ это уравнение можно считать следствием того, что как ΔH, так и ΔC_P, если исключить первые гомологи, практически являются линейной функцией числа CH_2-групп. Если же рассматривать ряд неорганических соединений (например GaF_3—GaJ_3), то для них исходные вещества будут не одинаковы, а лишь сходны; кроме того, будут больше, чем для гомологов, сказываться неодинаковые свойства и самих соединений; все это может вызвать различие в ходе температурной зависимости энтальпии.

Границы применения уравнения (3), кроме того, сужены фазовыми превращениями (изменением агрегатного состояния, полиморфными превращениями).

Особенно надежными результаты будут для газообразных углеводородов, так как для них ΔH (и ΔC_P), в отличие от других рядов, известны с большой точностью в широком интервале температур. Важно и то, что для углеводородов (как, впрочем и для соединений многих других гомологических рядов) в очень широком интервале температур, охваченном известными в литературе данными, не происходит фазовых превращений.

Уравнение (3) для гомологических рядов можно применять практически независимо от того, насколько T_2 отличается от T_1. Это, разумеется, объясняется не возможностью распространения уравнения (15) на любой температурный интервал, а сохранением при различных температурах примерной аддитивности значений ΔH и ΔC_P для высших гомологов.

Легко показать, что с ростом T_2 (при $T_1 = \text{const}$) ΔH_{T_2}—ΔH_{T_1}— прямые будут идти круче. Однако темп увеличения A_3 постепенно ослабевает: при достаточно высоких температурах (порядка 1000°К) кривая $A_3 = \varphi(T)$ проходит через максимум. В общем случае $A_3 \neq 1$, так как равенство $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \, dT = B_2$ будет соблюдаться лишь при условии, что величина ΔC_P для всех веществ данного ряда одинакова. Последнее означало бы, что разность в значениях C_P двух последовательно расположенных гомологов должна равняться сумме C_P C и H_2.

Высказанные соображения иллюстрируются рис. 3, на котором представлена связь ΔH_T с ΔH_{300} ($\approx \Delta H_{298}$) для н-алканов в интервале 300—1000°К для $n = 1 \div 7$. При продолжении эти прямые пересекаются примерно в одной точке (см. [27]), что позволяет для н-алканов (начиная с C_2H_6) рекомендовать уравнение

$$\frac{\Delta H_T - 2{,}8}{\Delta H_{300} - 2{,}8} \approx A_3, \tag{18}$$

где 2,8 — координаты точки пересечения прямых. Средняя погрешность вычисления по уравнению (18) равна 0,2 *ккал.* [С помощью этого уравнения можно оценить значения ΔH газообразных н-алканов и для $T < 300°$ K (примерно до 100° К), приняв линейную зависимость A_3 от T]. Необходимые для расчета значения A_3 можно заимствовать из того же рисунка, в левом верхнем углу которого показана зависимость A_3 от тем-

ературы. Литературные данные позволяют построить графики, аналоичные рис. 3, и для некоторых других рядов углеводородов.

Следует обратить внимание на два обстоятельства.

Во-первых, обычно наблюдаемое при рассмотрении единичных прямых ыпадение свойств первых членов ряда при рассмотрении нескольких рямых может быть облечено в количественную форму. Действительно, ак видно из рис. 3, значения теплот образования метана хорошо укладыаются в общую зависимость с той лишь, разумеется, разницей, что для

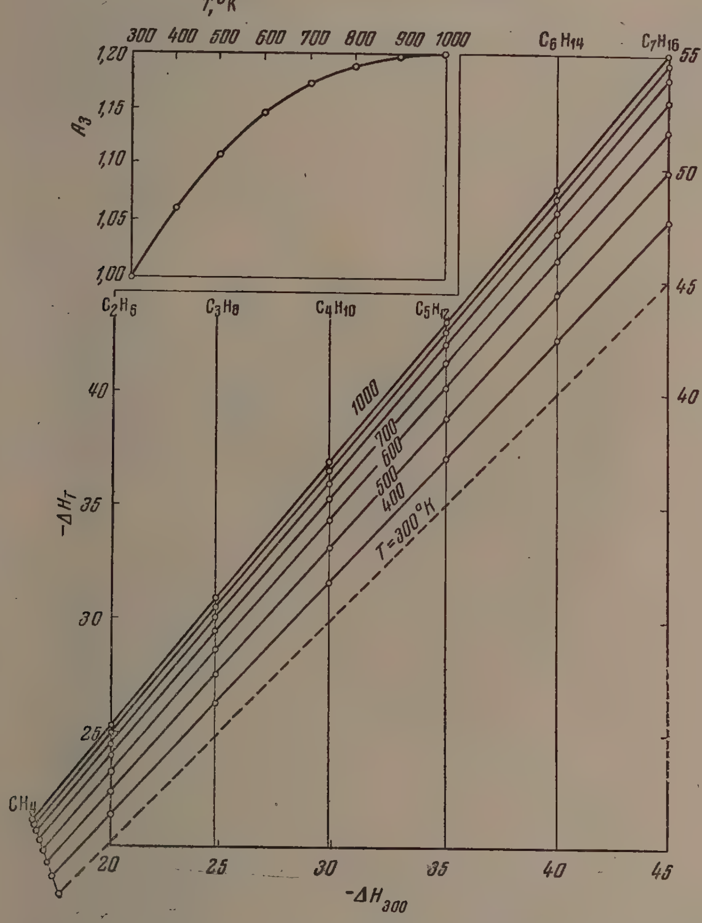


Рис. 3. Взаимосвязь между теплотами образования (*ккал/моль*) некоторых н-алканов при различных температурах и той же величиной при 300° К. В левом верхнем углу показана зависимость значения коэффициента A_3 уравнения (18) от температуры

CH_4 в отличие от его гомологов вертикальная шкала должна быть заменена наклонной (аналогичная картина наблюдалась и на рис. 3 в [1]).

Во-вторых, координаты точек пересечения пучка прямых m для различных рядов различны, но относительный наклон прямых для многих рядов практически одинаков. Поэтому для многих гомологических рядов углеводородов можно пользоваться уравнением

$$\frac{\Delta H_T + m}{\Delta H_{300} + m} \approx A_3, \tag{19}$$

заимствуя значения A_3 из рис. 3. В этом еще одно преимущество применения уравнения (3) к гомологическим рядам соединений.

Практическая независимость величины A_3 от вида гомологического ряда позволяет оценить значения ΔH при повышенных температурах для почти не исследованных веществ.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ ОТДЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Обратимся теперь к приближенному соотношению (4), в котором тепловые эффекты (например, теплоты образования) веществ M и N сопоставляются при одинаковых значениях переменного параметра Π. Это уравнение представляет случай, когда изменение свойства молекулы осуществ-

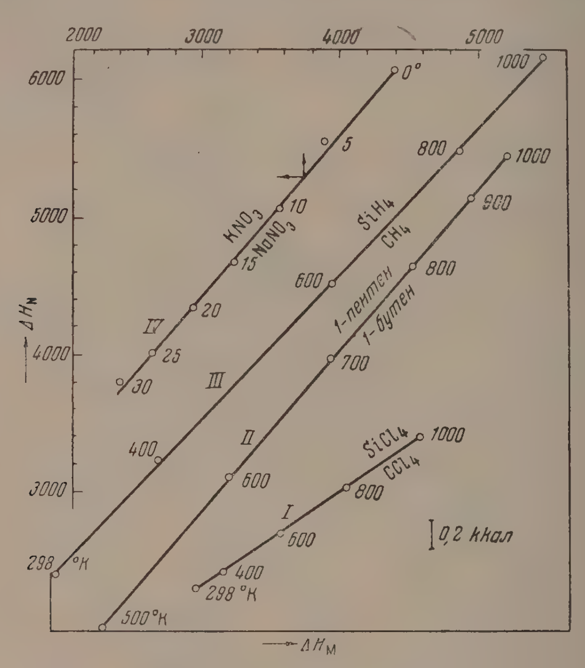


Рис. 4. Взаимосвязь между теплотами образования (*ккал/моль*) некоторых веществ (*I*, *II*, *III*) и теплотами разбавления (*IV*) нитратов калия и натрия при различных температурах от $c_1 = 400$ (1 M + 25M H_2O) до $c_2 = 100$ (значения последних заимствованы из [29])

ляется не за счет изменения ее составных частей, как это было в случае уравнений (1) и (2), а за счет изменения внешних условий. Взяв два вещества M и N и подвергнув их изменению одного параметра Π, мы получим, — при условии одинакового агрегатного состояния обоих, — подобную зависимость ΔH от Π, а отсюда и уравнение (4) (см. [28]).

Распространяя эти рассуждения с двух на большее число веществ, легко получить уравнение вида (3), что непосредственно следует также из сечения прямых $\Delta H_N - \Delta H_M$, $\Delta H_K - \Delta H_M$ и т. д. вертикальными прямыми $\Pi_1 = \text{const}$, $\Pi_2 = \text{const}$ и т. д. Очевидно, и уравнение (2) при распространении его с двух на несколько значений Π приведет к уравнению (4) [27].

Возможность применения уравнения (4) при $\Pi = T$ как для теплот образования соединений из простых веществ, так и других процессов, иллюстрируется несколькими примерами на рис. 4.

Если рассматривать не два, а ряд соединений, то на графике $\Delta H - \Delta H_M$ (М — стандартное вещество) получается пучок прямых с закономерным изменением их наклона при переходе от одного вещества к другому. Наиболее отчетливо это видно на примере гомологов — особенно углеводородов. Рис. 5 представляет собой вертикальный разрез рис. 3; он отвечает системе прямых, которые могут быть объединены уравнением

$$\frac{\Delta H_i + 4{,}5}{\Delta H_{C_5} + 4{,}5} \approx A_4 \approx 0{,}367 + 0{,}125n. \qquad (20)$$

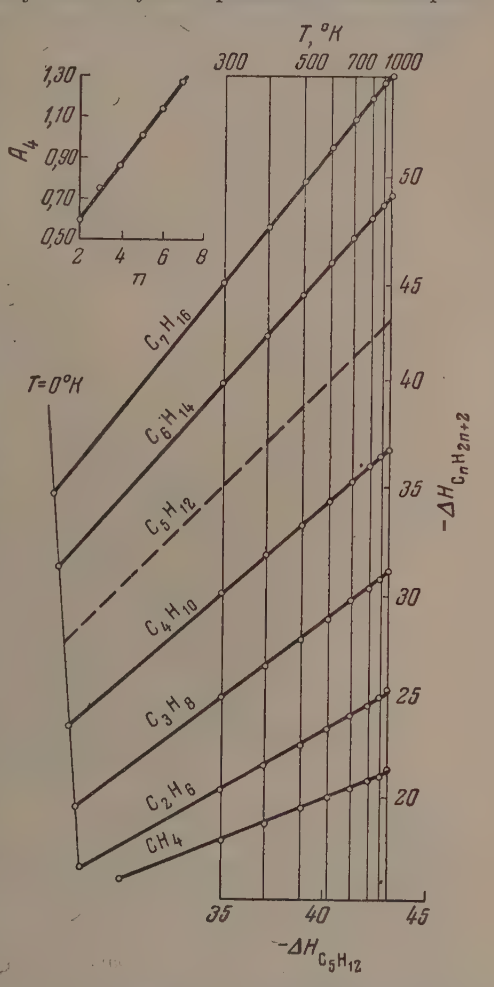


Рис. 5. Взаимосвязь между температурной зависимостью теплот образования (*ккал/моль*) некоторых н-алканов и н-пентана. В левом верхнем углу показана зависимость значения коэффицента A_4 уравнения (20) от числа атомов углерода n

В (20) теплота образования данного углеводорода сопоставляется с теплотой образования ΔH_{C_5} н-пентана. Это уравнение можно рассматривать как частный случай линейной зависимости

$$\frac{\Delta H_i + m}{\Delta H + m} \approx A_4 \approx a + bn, \qquad (21)$$

где m — координаты точки пересечения пучка прямых, которые в (21) и в (19) для данного ряда, разумеется, совпадают (независимо от значения T_1 и вида вещества М). Зависимость $A_4 = \varphi(n)$ представлена в левом верхнем углу рис. 5.

Точки для метана, как это было и в случае соотношения (3) (см. рис. 3), ложатся на прямую, несколько выпадающую из ряда остальных. Подобно тому как при сопоставлениях, отвечающих соотношению (1), точки для несколько отличающегося ряда веществ образуют линию, расположенную иначе, чем остальные, так и здесь прямая $T = 0$ по отношению к другим изотермам расположена под некоторым углом.

Уравнения, подобные (20), позволяют рассчитать ΔH для любого члена ряда при любой температуре, если известна зависимость ΔH от T для какого-нибудь углеводорода данного ряда.

Частный случай уравнения (4), когда $\Pi = T$ и $A_4 = 1$, отвечает так называемому методу однотипных реакций, описанному В. А. Киреевым [30]. Распространение этого метода на органические реакции показало

(см. [31]), что в отдельных случаях уравнение (4) справедливо при $A_4=1$ и $B_4=0$.

Применение уравнения (4) для случая, когда переменным параметром является концентрация c, рассмотрим на примере интегральных теплот растворения. Если условием применимости уравнения (4) для кристаллических соединений является их подобие (см. выше), то в данном случае необходим аналогичный характер изменения ΔH с

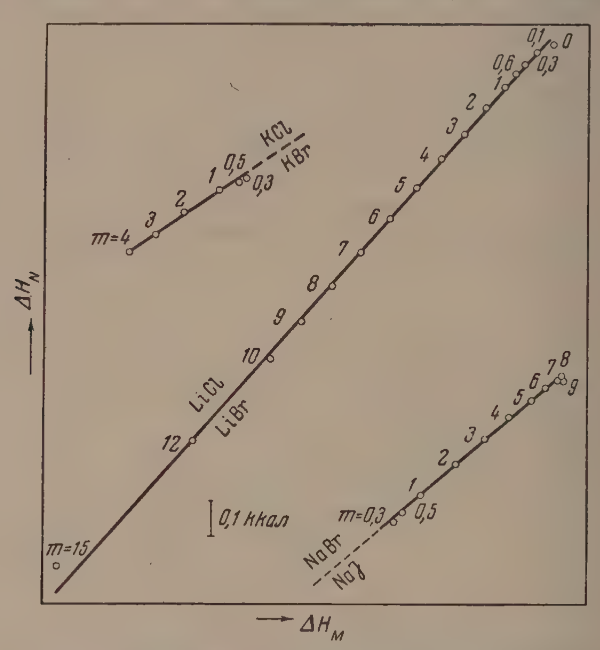


Рис. 6. Взаимосвязь между интегральными теплотами растворения (*ккал/моль*) некоторых солей при различной концентрации (t = 25° C)

c. Поэтому, например, сопоставление зависимости ΔH от c для LiBr и NaBr, несмотря на то что Li и Na находятся в одной подгруппе элементов, не может привести к удовлетворительным результатам ввиду того, что с увеличением концентрации раствора теплота растворения LiBr непрерывно уменьшается, а NaBr проходит через максимум. Если же при сопоставлении руководствоваться подобием ΔH—c - зависимости для обоих веществ, т. е. исходить из классификации К. П. Мищенко и М. З. Прониной [32] [детализированной в работе Н. К. Воскресенской и Г. Н. Янковской [33] (см. также [34])], то получаются удовлетворительные результаты, что иллюстрируется рис. 6.

В заключение остановимся на примере применения соотношения (4) для случая, когда переменным параметром является давление.

Рис. 7, на котором сопоставлены теплоты парообразования веществ при одинаковых значениях давления пара P, иллюстрирует одну из возможных форм применения уравнения (4) для расчета теплот фазовых превращений. Как видно из этого рисунка, уравнение

$$(\Delta H_{\text{пар}})_N \approx A_4 (\Delta H_{\text{пар}})_M + B_4 \qquad (22)$$

приводит к достаточно точным результатам. В общем случае $B_4 \neq 0$, так как, с одной стороны, $(\Delta H_{\text{пар}})_M$ и $(\Delta H_{\text{пар}})_N$ обращаются в нуль при раз-

тчных значениях P, а, с другой стороны, каждая точка на $(\Delta H_{пар})_N$ — $\Delta H_{пар})_M$-прямой отвечает условию $P_N = P_M$ (см. прямую для метилциклопентана — н-гексана). Но если критические давления веществ N и M динаковы, то эта прямая практически будет проходить через начало коорнат. Это показано на том же чертеже (рис. 7) на примере 2-метилпентана и н-гексана $[(P_{кр})_{н\text{-}C_6H_{14}} \approx (P_{кр})_{изо\text{-}C_6H_{14}} \approx 29{,}9$ *атм*]. Равенство

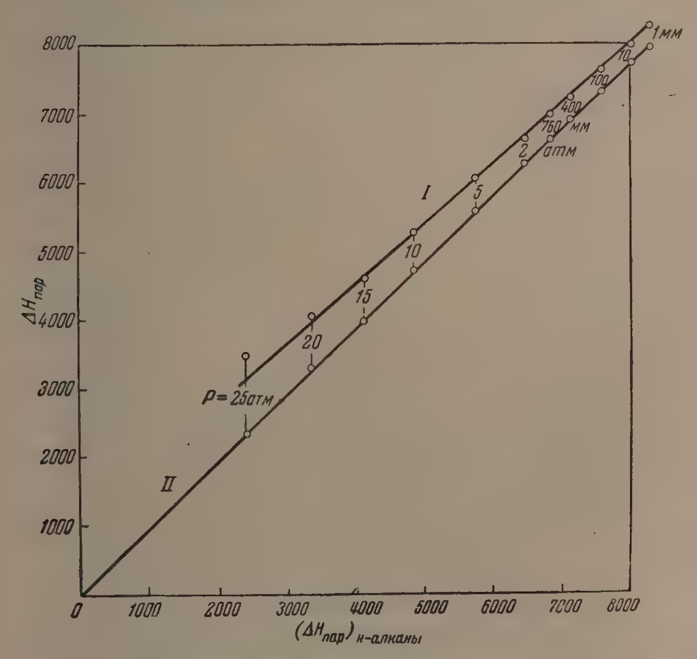


Рис. 7. Взаимосвязь между теплотами парообразования (*ккал/моль*) при различны давлениях: метилциклопентана — н-гексана (*I*), 2-метилпентана — н-гексана (*II*) (значения $\Delta H_{пар}$ заимствованы из [35])

$_4 \approx 0$ будет справедливо независимо от того, насколько близки ругие свойства веществ, в частности их критические температуры, но ем больше будут отличаться сравниваемые вещества, тем значительнее $_4$ будет не совпадать с единицей. Применение уравнения (22) особенно родуктивно для гомологов, так как если сопоставляемые ряды близки о структуре и свойствам, то коэффициенты A_4 и B_4 в уравнении (22) для сех членов ряда примерно совпадут, т. е. все прямые сольются в одну; ругими словами, коэффициенты уравнений (3) и (4) приблизительно будут динаковыми. Рис. 8 иллюстрирует это соображение на примере 2-метилаланы—н-алканы. В этом случае можно найти приближенные значения еплот парообразования некоторых веществ во всем интервале сосуществоания жидкости и пара, не располагая ни одним значением $\Delta H_{пар}$ для них.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА С ДРУГИМИ СВОЙСТВАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Соотношение (5), в котором для данного вещества тепловой эффект равнивается с другим свойством, рассмотрим на примере тепловых эффектов образования жидких смесей из чистых компонентов.

Если сопоставлять смеси двух веществ различного состава, то, ка
показал В. А. Киреев [37], в значительном большинстве исследованнь
систем наблюдается параллелизм между теплотой смешения ΔH и избі
точным (по сравнению с идеальным раствором) изменением энтропии Δ
при этом для многих смесей в первом приближении

$$\Delta H \approx A_5 \Delta S, \qquad (2$$

где A_5 — коэффициент пропорциональности. Так как характеристики пр
цесса, значения которых сопоставлены в уравнении (23), относятся к о

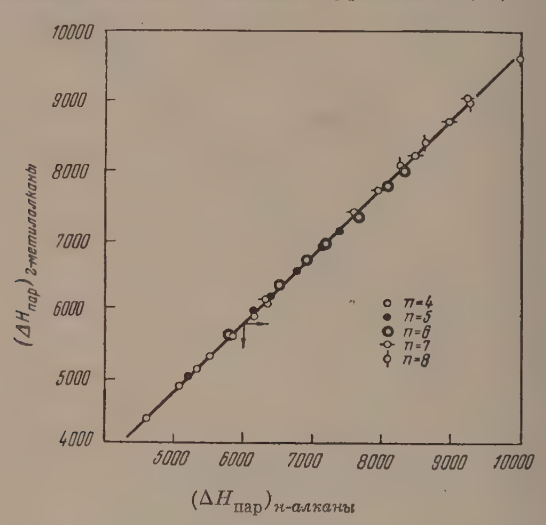


Рис. 8. Взаимосвязь между теплотами парообразования н-алканов и 2-метилалканов (использованы данные от 1 *мм* рт. ст. до 5 *атм* [35, 36], так как при бо́льших значениях P величины $\Delta H_{пар}$ недостаточно надежны)

ной и той же температуре, то в соответствии с общим термодинамически
уравнением $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$ будет справедливо и уравнение

$$\Delta H \approx A_5 \Delta Z, \qquad (2$$

где ΔZ — избыточное изменение изобарного потенциала*.

Уравнения (23) и (24) можно рассматривать как частный случай соо
ношения (5) при $B_5 = 0$; им соответствуют прямые, каждая точка на которы
отвечает значениям сопоставляемых величин при данной концентраци
смеси.

Отклонения от (23) и (24) могут достичь значительных величин. В. А. Ки
реев связывает эти отклонения, в частности, со смесями, при образовани
которых, кроме изменения физических условий существования молекул
происходит также изменение степени ассоциации и образование неустой
чивых молекулярных соединений. Отклонения становятся небольшими
когда один из этих факторов преобладает или же когда наиболее инте
сивно проявляющимся фактором отвечают практически совпадающи
значения A_5 для соответствующих составляющих теплоты и энтропи
смешения.

* Очевидно, $A_5^{(24)} = A_5^{(23)} / (A_5^{(23)} - T)$.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ ДАННОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ДВУХ ЗНАЧЕНИЯХ ПЕРЕМЕННОГО ПАРАМЕТРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЗНАЧЕНИЯ ДРУГОГО ПАРАМЕТРА

В заключение остановимся кратко на изменении ΔH в результате изменения одного параметра Π при двух значениях другого параметра Π'; если величины Π_1' и Π_2' будут отличаться не очень значительно, то

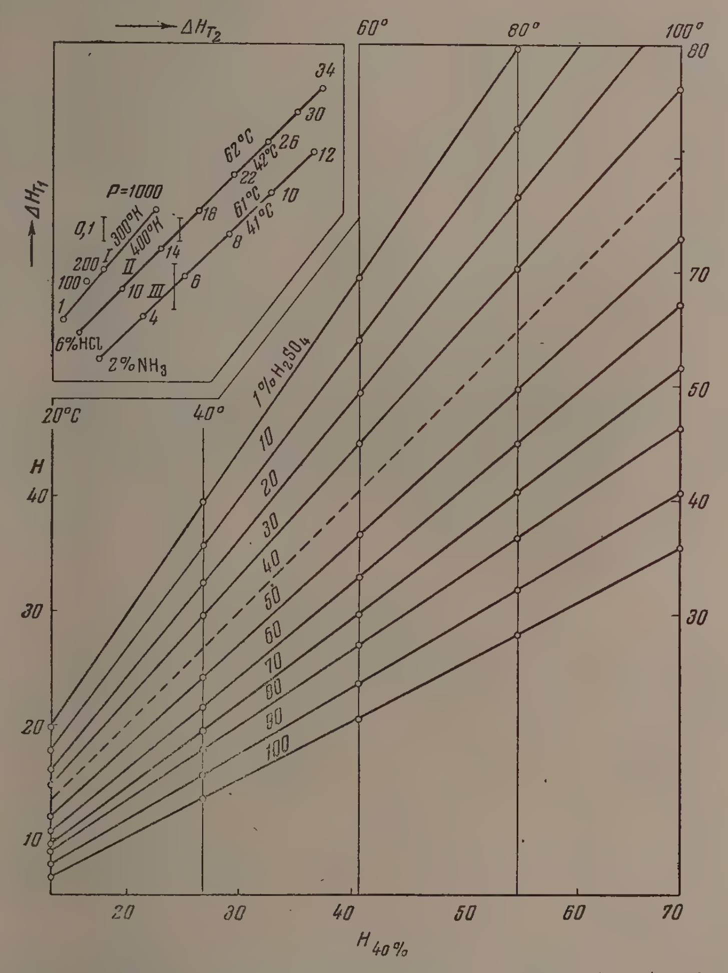


Рис. 9. Взаимосвязь между теплотами синтеза аммиака (*ккал/моль*) при различных температурах и давлениях (*I*) [38]; изменение энтальпии при образовании 1 *г* водного раствора HCl (*II*) и NH_3 (*III*) [39]; взаимосвязь между энтальпией (*ккал/моль*) растворов H_2SO_4 при различной концентрации и той же величиной при концентрации, равной 40% [40]

характер изменения ΔH с Π_1' и Π_2' будет тождественным. Тогда получим приближенное соотношение (6). В общем случае оно будет справедливо и при замене Π' на Π (см. [27]).

Возможности применения уравнения (6) ограничены, во-первых, тем, о чем было сказано в связи с уравнениями (3) и (4) (тем более, что здесь

меняются два параметра), и, во-вторых, скудостью экспериментальных данных. Действительно, если говорить о теплотах образования индивидуальных веществ, то возможными переменными будут P и T, причем для реакций в конденсированных системах влиянием P можно пренебречь. Остаются реакции с участием газообразных веществ при высоких давлениях. По существу литературные данные ограничиваются лишь одной реакцией — синтезом аммиака, для которой приближенная зависимость ΔH от T и P прослежена до давлений 1000 *атм* [38]. Применение уравнения (6) к растворам не столь ограниченно; однако и здесь, хотя теплоты образования известны для многих систем в широком интервале концентраций, но, как правило, при одной температуре.

На рис. 9 уравнение (6) иллюстрируется несколькими примерами. Уравнением типа (6) можно более широко воспользоваться для воспроизведения хода теплот чисто физических изменений — зависимости энтальпии чистых веществ от давления и температуры, а также зависимости энтальпии растворов от температуры и концентрации (см. рис. 9).

В заключение хотелось бы отметить, что сочетание рассмотренных методов расчета тепловых эффектов в ряде случаев может значительно облегчить задачу уточнения известных и отыскания новых величин.

ВЫВОДЫ

Окончено (см. [1]) краткое описание методов сравнительного расчета свойств веществ, рассмотренных на частном примере тепловых эффектов. Соответствующие этим методам уравнения применены для выражения взаимосвязи между тепловыми эффектами различных процессов и некоторыми другими свойствами.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
22.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **30**, 593, 1956.
2. Selected values of chemical thermodynamic properties by F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Levine a. J. Jaffe, Natl. Bur. Stand., Circ. 500, Washington, 1952.
3. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds by F. D. Rosini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Brawn, G. C. Pimentel, Carnegie Press., Pittsbourgh, 1953.
4. R. Lautie, Bull. Soc. chim., **5**, 1306, 1938.
5. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **28**, 1136, 1954.
6. Б. Ф. Ормонт, Журн. физ. химии, **3**, 300, 1932.
7. Проблемы механизма органических реакций, Изд-во АН УССР, 1954, статья В. В. Воеводского, стр. 58; Н. Н. Тихомирова и В. В. Воеводский, ДАН, **79**, 993, 1951.
8. В. П. Шишокин, Журн. общ. химии, **23**, 1689, 1953.
9. W. Müller-Erzbach, Ber., **14**, 217, 2043, 1881.
10. N. Beketoff, Bull. Acad. St.-Petersb. [4], 2, 197, 1893 (цит. по С.—В., 1894, II, 229); Н. Н. Бекетов, Речи химика, СПБ, 1908, стр. 104, 105.
11. Th. W. Richards, Zs. phys. Chem., **40**, 169, 597, 1902; 49, 15, 1904.
12. G. Tammann u. A. Rohmann, Zs. anorg. u. allg. Chem., **190**, 227, 1930.
13. И. И. Заславский и К. Б. Яцимирский, Журн. общ. химии, **22**, 1711, 1952.
14. W. R. Bousfield, Proc. Roy. Soc., A88, 147, 1913.
15. A. Balandin, Zs. phys. Chem., **116**, 123, 1925.
16. G. Beck, Zs. anorg. u. allg. Chem., 156, 288, 1926; **161**, 76, 1927; **174**, 31, 1928; **182**, 332, 1929.
17. O. Schutz u. F. Ephraim, Helv. chim. Acta, **9**, 920, 1926.
18. S. Balce, Univ. Philippines Nat. a. Appl. Sci. Bull., **4**, 119, 1934 (цит. по L. H. Long, Quart. Revs., **7**, 134, 1953).
19. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, М., 1954.
20. F. A. Henglein, Zs. Elektrochem., **31**, 424, 1925.

В. А. Комаров, Уч. зап. ЛГУ, **169**, сер. хим. наук, вып. 13, 29, 1953; Журн. физ. химии, **27**, 1749, 1953.

М. М. Самыгин, Журн. физ. химии, **9**, 928, 1937.

М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 28, 186, 353, 1954; Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **20**, 10, 39, 1955.

Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **22**, 1002, 1948.

С. И. Дракин, Кандидатская диссертация, М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952; С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, **27**, 1636, 1953.

H. Zeise, Thermodynamik, B. III, T. 1, Tabellen, Lpz., 1954.

М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1328, 1955.

М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1132, 1955.

F. R. Pratt, Техническая энциклопедия. Справочник физ., хим и технол. величин, т. 7, стр. 357, Госуд. изд-во «Советская Энциклопедия», М., 1931.

Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, М., 1947, статья В. А. Киреева, стр. 197.

В. А. Киреев, Журн. физ. химии, **28**, 372, 563, 1954.

К. П. Мищенко и М. З. Пронина, Журн. общ. химии, **6**, 85, 1936.

Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, М., 1947; статья Н. К. Воскресенской и Г. Н. Янковской, стр. 263.

А. М. Пономарева, Автореферат канд. диссерт., ЛХТИ им. Ленсовета, 1951.

М. Х. Карапетьянц и М. Л. Карапетьянц, Теплоты испарения углеводородов C_5 — C_8. Справочник «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 5, под ред. М. Д. Тиличеева, гл. XVI, Гостоптехиздат, 1954.

М. Х. Карапетьянц, Теплоты испарения низших углеводородов C_1—C_4. Справочник «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 4, под ред. М. Д. Тиличеева, гл. XII, Гостоптехиздат, 1952.

В. А. Киреев, Журн. физ. химии, **14**, 1456, 1940.

Я. С. Казарновский и М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии **17**, 172, 1943; Я. С. Казарновский, Журн. физ. химии, **19**, 392, 1945.

М. С. Вревский, Работы по теории растворов, Изд-во АН СССР, 1953.

Справочник химика, т. III, стр. 429—430. Госхимиздат, 1952.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ФТОРИСТОГО БОРА

Г. М. Панченков и В. Д. Моисеев

Отношение числа атомов изотопа B^{11} к числу атомов изотопа B будет обозначаться символом B^{11}/B^{10} или буквой q. Символом $h_{B^{11}X^+}$ $h_{B^{10}X^+}$ (X — совокупность атомов, составляющих полученный в масс-спектрометре ион, за исключением атома бора) обозначается отношение высот пиков соответствующих ионов. В принципе $q_{BX^+} \neq q$, н фактически эти величины близки между собой; поэтому мы принимаем что $q_{BX_1^+} = q_{BX_2^+} = \ldots = q$.

По определению изотопного состава бора проделано значительное число рабо Сводка полученных данных по анализу изотопного состава бора приведена ниж

Изотопный состав бора

Метод измерения	q
Фотометрия полосатого спектра [1]	3,63 ± 0,02
Масс-спектр BF_3 фотометрия всех линий масс-спектра [2]	3,85
То же с поправкой на большую скорость более легких ионов [3]	4,04
Фотометрия полосатого спектра [4]	4,86 ± 0,15
Фотометрия линейчатого спектра [5]	4,43
Масс-спектр BF_3; измерения по пикам BF_2^+ [6]	> 4
Масс-спектр BF_3; измерения по всем пикам [7]	4,31 ± 0,01
Масс-спектр BF_3; измерения по пикам BF_2^+ и B^+ [8]	4,35 ± 0,05
Масс-спектр BF_3; измерения по пикам BF_2^+ [9]	4,11 ± 0,02
Масс-спектр BF_3; измерения по пикам B^+ [10]	3,88
Масс-спектр BF_3; измерения по пикам BF_2^+ [11]	4,24
Масс-спектр различных ионов (B^+, BCl^+, BCl_2^+; B^+, BF_2^+, BF^+; B^+):	
образцы соединений бора среднеазиатского происхождения [12]	4,25 ± 0,05
образцы соединений бора итальянского происхождения [12]	4,10 ± 0,02

Эти данные показывают, что измерения величины q, проведенные с применени фотометрии, дают чрезвычайно расходящиеся результаты.

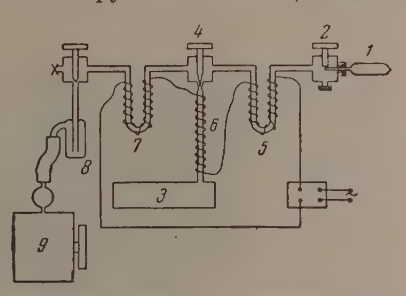
Результаты масс-спектрометрических измерений согласуются между собой лучп Из интервала значений 4,11—4,35 выпадает только значение 3,88 (так как значен $q > 4$ не следует считать выпадающим).

Сказанное позволяет утверждать, что до настоящего времени изотопный сост бора не определен достаточно надежно. Тщательное изучение работ [1—12] не позв лило нам без предварительных опытов сделать определенные выводы о причине тако положения. Возможно, что в изотопном составе бора имеют место вариации, замет превосходящие варицаии в изотопном составе большинства других элементов, не име щих радиоактивного происхождения ([13], стр. 56—60). Возможно также, что при пр ведении масс-спектрометрических анализов не учитывались какие-то специфичес для BF_3 факторы, которые влияют на результаты измерения и которые были разл ными в опытах различных авторов.

Целью описываемой ниже работы являлась разработка методики змерения малых различий в изотопном составе количественно небольюго (5—10 $см^3$ при 760 *мм* рт. ст.) образца BF_3 и столь же количевенно небольшого эталона (т. е. образца с естественным содержанием зотопов) этого газа. Определение абсолютной величины q нас интересоало сравнительно мало; зато очень важно было добиться максимальной оспроизводимости при измерениях этой величины в образцах с одинаовым изотопным составом, при измерениях, производимых через длильные промежутки времени. При этом было желательно каждое измеение производить с минимальной затратой времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ изотопного состава бора мы производили при помощи отечетвенного масс-спектрометра МС-3 с 60° секторным магнитным полем и адиусом кривизны пути ионов, равным 200 *см*. Исследуемый газ поается в ионный источник через игольчатый дозирующий вентиль, ионизиуется электронным лучом (в наших пытах ионизирующее напряжение сегда поддерживалось равным 100V), полученные ионы, сфокусированые в ионный луч, ускоряются выоким напряжением (в наших опыах всегда 2000V), проходят сквозь агнитное поле и попадают на колектор. Поочередного попадания на оллектор ионов с разными эффекивными массовыми числами мы достиали варьированием (вручную) напряженности магнитного поля. Велиина, пропорциональная силе ионого тока, регистрируется масс-спекрометром в виде напряжения на ольтметре усилителя; это напряжеие будем называть высотой ионого пика.



Напускная система. *1* — ампула с BF_3 (запаянная стеклянная трубка с капиллярным концом); *2* — приспособление для раздавливания капилляра; *3* — ионный источник масс-спектрометра; *4* — дозирующий игольчатый вентиль; *5—7* — металлические трубчатые печи, питаемые от трансформатора; *8* — ловушка; *9* — масляный насос

За исключением тех случаев, огда ионные пики очень сильно разнятся по высоте, абсолютная величи а отношения содержания двух изотопов измеряется с точностью 0,5%.

Напускная система, использованная нами, схематически изображена а рисунке.

Ампула присоединяется к системе при помощи накидной гайки и реиновой шайбы. Последовательно соединенные печи при напряжении 140V быстро достигали постоянной температуры 200°С, при этом венили также сильно нагревались.

При отсутствии печей *5—7*, после раздавливания ампулы в откачанной истеме и открытия вентиля *4*, пики B^+ не появлялись вовсе или появляись лишь на короткое время при прогревании коммуникаций пламенем азовой горелки. Масс-спектр, регистрируемый в это время прибором, отя и не содержал пиков BF_3 (если система была холодной), был чрезычайно сложным: в нем имелись пики различной высоты, соответствуюие почти всем массовым числам от 12 до 50; относительные высоты пиков ильно менялись во времени. Повидимому, фтористый бор в весьма сильой степени адсорбируется стенками масс-спектрометра, вытесняя ранее дсорбированные ими газы.

По данным Ингрэма [7] при энергии ионизирующих электронов 85V тносительные высоты в процентах пиков B^+, BF^+, BF^+_2 и BF_3^+ равны оответственно 3,8; 5,6; 90,5 и 0,2. Так как можно было предполагать, что

содержание загрязнений BF_3 будет изменяться от образца к образц[у], то мы для анализа использовали не наиболее интенсивные пики BF_2^+, [а] пики B^+, которые не перекрываются пиками загрязнений. Эталонный фт[о]ристый бор готовился по способу, описанному нами в [14]. Если польз[о]ваться ампулами, содержащими значительное количество фтористо[го] бора (с давлением BF_3 в них больше одной атмосферы), и напускной с[и]стемой, изображенной на рисунке, то получаются пики B^+ с высото[й], вполне достаточной для измерения. [В] табл. 1 даны хорошо воспроизводим[ые] значения q, полученные для трех незав[и]симых серий измерения соотношения из[о]топов B^{11}/B^{10}. Воспроизводимость зна[]чения q в каждой данной серии измер[е]ний можно считать хорошей, так ка[к] среднее отклонение от измеряемого зна[]чения q, как видно из таблицы, не пре[]вышает $\pm 0{,}07$.

Таблица 1

Номер серии опытов	q
1	4,50±0,03
2	4,44±0,06
3	4,47±0,07
4	4,36±0,04

Когда ампула содержала BF_3 пр[и] давлении меньше атмосферного, наблю[]далась зависимость q от времени. С газом из ампулы, содержаще[го] BF_3 под давлением около 400 *мм* рт. ст., было проведено несколько сери[й] измерений с промежутками в 15—20 мин. между сериями. Из-за от[]качки BF_3 для поддержания нужной высоты пиков приходилось пере[д] переходом к следующей серии измерений приоткрывать дозирующий вен[]тиль, отчего общее давление в ионном источнике возрастало. Такие опыт[ы] были поставлены с тремя образцами эталонного BF_3. Результаты опыто[в] представлены в табл. 2. В этой таблице t — время в минутах от открыти[я] дозирующего вентиля до начала измерения данной серии. Как и всегда в наших опытах, каждое значение q есть среднее серии из 15—20 отноше[]ний $h_{B^{11}X^+}/h_{B^{10}X^+}$.

Таблица 2

t	q		
	1-й образец	2-й образец	3-й образец
0	4,40±0,11	4,44±0,03	4,50±0,04
35	4,32±0,08	4,44±0,03	—
55	4,37±0,07	4,41±0,02	—
68	4,35±0,05	—	—
80	4,34±0,06	—	—
90	—	4,42±0,02	4,39±0,04
101	4,23±0,03	—	—
118	4,19±0,04	—	—
130	—	4,40±0,03	—
135	—	—	4,42±0,03
155	—	4,33±0,02	—
195	—	—	4,38±0,02

Итак, уменьшение величины q при длительном проведении измерени[й] (следовательно, при постепенно уменьшающемся в результате откачк[и] количестве BF_3 в напускной системе), действительно, всегда* имеет место. Это явление нельзя объяснить фракционированием молекул $B^{10}F_3$ и $B^{11}F_3$ в дозирующем вентиле. В самом деле, течение газа сквозь дозирующи[й] игольчатый вентиль подчиняется тем же законам, что и течение сквоз[ь] капилляр, который обычно применяется для подвода газа в ионный источ[ник]

* Мы наблюдали его многократно.

ик. В литературе подробно рассматривается влияние фракционирования молекул разной массы в капилляре на результат масс-спектрометрического анализа [15, 16].

При давлениях перед капилляром порядка нескольких миллиметров рт. ст. длина свободного пробега молекул много меньше диаметра капилляра. Поэтому в нашем случае течение газа сквозь капилляр будет вязким. Капилляр при этом не будет фракционировать легкую и тяжелую компоненты, и состав газа в предкапиллярном объеме не изменяется во времени; однако в результате откачки газ в пространстве ионизации по сравнению с газом в предкапиллярном объеме будет всегда обогащен тяжелой компонентой в $\sqrt{m_1/m_2}$ раз.

Для фтористого бора $\sqrt{m_1/m_2} = \sqrt{68/67} = 1{,}0074$. Это значит, что если в пространстве ионизации $q = 4{,}44$ (см. ниже табл. 5), то в предкапиллярном объеме $q = 4{,}44/1{,}0074 = 4{,}41$. Так как введение поправки на фракционирование вследствие откачки изменяет q на величину, меньшую, чем ошибка нашего измерения, то мы этой поправки не вводили, как и другие авторы [2,7—10]. Только Осбергауз [9], получив значение $q_{BF_2^+} = 4{,}11$ и значение $q_{B^+} = 4{,}16$, указал, что в последнем случае давление в предкапиллярном объеме было в пять раз больше, чем в первом; автор считает, что в результате поток газа сквозь капилляр превратился из молекулярного в вязкий, и необходима поправка на фракционирование вследствие откачки. Введя таковую, автор получил $q_{B^+} = 4{,}14$. Но переходу от молекулярного потока к вязкому соответствует увеличение давления в несколько сотен раз, поэтому пятикратное изменение давления не может существенно изменить характер потока; этим путем нельзя объяснить различия в величинах q_{B^+} и $q_{BF_2^+}$ *. Нам представляется, что единственную возможность объяснить явление уменьшения q во времени дает предположение о наличии изотопного эффекта при десорбции фтористого бора.

Фтористый бор очень сильно адсорбируется стенками напускной системы масс-спектрометра; при откачке газа из напускной системы молекулы $B^{11}F_3$ десорбируются легче, чем молекулы $B^{10}F_3$. В результате газ в системе постепенно обогащается изотопом B^{10} — это и вызывает постепенно уменьшение q при длительном измерении этой величины.

Заметим, что авторы [2, 7, 8, 10], производившие изотопный анализ BF_3, ничего не сообщают о систематическом изменении величины q в процессе измерения. Только Осбергауз [9] обратил внимание на то, что после 48-часовой откачки образца BF_3 из масс-спектрометра отношение $q_{BF_2^+}$ изменилось от 4,1 до 4,0; автор лишь вскользь упомянул об этом факте. Нет в литературе и сообщений об изотопном эффекте при адсорбции или десорбции BF_3. Такой эффект обнаружен, однако, в других случаях. Так, при низкотемпературной десорбции смеси водорода и дейтерия, адсорбированной силикагелем, скорость десорбции водорода больше, чем скорость десорбции дейтерия; откачка десорбированного газа позволяет добиться громадных коэффициентов разделения изотопов, достигающих величины 140 [17]. Изотопный эффект адсорбции — десорбции с успехом использован Глюкауфом и сотрудниками [18] для разделения изотопов неона в низкотемпературной адсорбционной колонке. Поэтому признание принципиальной возможности существования изотопного эффекта в процессах адсорбции — десорбции BF_3 не должно вызывать возражений.

---

* Объяснить это различие можно, если предположить, что молекулы $B^{10}F_3$ и $B^{11}F_3$ ионизируются и диссоциируют с разной вероятностью несколько по-разному качественно. Подтверждением существования этого изотопного эффекта диссоциации BF_3 является то, что $q_{B^+} > q_{BF_2^+}$ было не только в работе Осбергауза [9], но и в работах Ингрэма [7], Тоде [8] и настоящей.

Что касается способности фтористого бора к адсорбции, то она весьм велика. Осбергауз [9] качественно обнаружил сильную адсорбцию BF стенками масс-спектрометра, приводящую к тому, что масс-спектр BF можно было измерять (в ненагретом приборе) в течение многих часов посл прекращения подвода газа. Это же име ло место в наших опытах. Так, в одно из опытов пик B^+ после закрытия дози рующего вентиля, при температуре пе чей 200°С, уменьшился больше чем 100 раз и продолжал медленно умень шаться далее. В другом опыте предва рительно откачанная холодная напуск ная система была заполнена BF_3 из ам пулы и откачана, а затем был включе прогрев системы и открыт дозирую щий вентиль. Несмотря на то что давление в ампуле и напускной систе ме было порядка 10^{-2} *мм* рт. ст., пик B^{11+} быстро достиг значительно высоты и продолжал медленно расти. Отношение $q_{B^+} = h_{B^{11+}}/h_{B^{10+}}$, ка среднее серии из трех измерений, оказалось равным $4,170 \pm 0,08$.

Таблица 3

t	q_{B^+}
0	$4,40 \pm 0,03$
20	$4,23 \pm 0,05$

Если уменьшение q во времени вызвано изотопным эффектом при десорбции BF_3, то, когда газа в напускной системе много, доля десорбированного газа в общем количестве газа, поступающем в ионный источник, мала, и изотопный эффект при десорбции должен быть незаметен; эффект должен усиливаться с уменьшением количества газа в системе. Для проверки этого следствия мы сперва проанализировали малый эталон (менее 100 *мм* рт. ст. в ампуле). Было проведен только две серии измерений, так как пики становились малы и не стабильны. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 4

t	q_{B^+}
0	$4,43 \pm 0,01$
35	$4,43 \pm 0,01$
85	$4,41 \pm 0,05$
115	$4,43 \pm 0,03$
Среднее	$4,43 \pm 0,03$

Таблица показывает быстрое уменьшение q во времени. Зате был проанализирован большой эталон около 2 *атм* BF_3 в ампуле).

Результаты представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что падения q_{B^+} нет.

Итак, все изложенное, по нашему мнению, доказывает наличие замет ного изотопного эффекта при десорбции BF_3 с поверхности на пускной системы масс-спектрометра. Величина эффекта (см. столбец 2 табл. 2) такова, что эффект, вероятно, можно использовать для глубоког разделения изотопов бора методами газовой хроматографии.

Очевидно, изотопный эффект при десорбции BF_3, если его не принимат во внимание, может сильно исказить результаты изотопного анализа Наши опыты показывают, что при анализе небольших количеств фтористого бора вообще вряд ли возможно правильное определение изотопног состава бора. При анализе средних количеств газа (5—10 *см*^{3} при 760 *м.* рт. ст. для нашей напускной системы) наиболее близкими к правильны являются результаты первых серий измерения, средние же результат могут сильно отличаться от истинных. Изменение изотопного состав при десорбции BF_3 можно было бы привлечь для объяснения разногла сий между результатами измерения разных авторов (табл. 1). Можно ду мать, что величина q, полученная в некоторых работах [7—9], являетс заниженной.

Устранение указанного изотопного эффекта или, по крайней мере постоянство его величины необходимо для правильного определени изотопного состава бора в образцах. Из сказанного ясно, что путь к этому —

роведение измерений со значительными количествами газа и строгое оспроизведение условий анализа.

Если воспользоваться значениями q, когда давление в ампуле было ольше (табл. 1 — 4), то мы получаем среднее значение $q = 4{,}44 \pm 0{,}05$.

Величина $4{,}44 \pm 0{,}05$ и есть значение q в природной смеси изотопов, аваемое нашим прибором и принятое нами в дальнейшей работе. Его не ледует считать абсолютным, так как оно включает в себя систематичекую ошибку измерения на нашем приборе — ошибку, оценить которую ы не пытались. Для измерения различий в изотопном составе образцов аличие этой ошибки не имеет значения.

Сравнение изотопного состава эталона и образца считается более легой задачей, чем определение изотопного состава эталона, так как не треует устранения или учета систематической ошибки измерения, а требует олько хорошей воспроизводимости результатов при измерении эталонов вообще образцов одного и того же состава). Для фтористого бора, вследтвие изотопного эффекта десорбции, этой воспроизводимости достигнуть елегко, хотя, как это показано выше, возможно. При измерении образов, подвергавшихся процессам разделения изотопов, на результатах нализа оказываются еще два фактора.

Первый фактор — переменное количество примесей в таких образах. Необходимость введения поправок на примеси требует измерений елого ряда пиков [9]. Примеси приводят к ошибкам при измерениях о пикам BF_3^+, BF_2^+ и BF^+. Что касается пиков B^{10+} и B^{11+}, то обычно меющиеся в BF_3 загрязнения не могут дать пиков с эффективными масами 10 и 11. Повидимому, в согласии со всеми авторами [2,7—10] следует ассматривать пики 10 и 11, как образованные исключительно ионами $^+$, и считать, что обычные загрязнения в BF_3 не сказываются на велиине q_{B^+}.

Второй фактор — трудность сколько-нибудь полного удаления из асс-спектрометра предыдущего образца перед анализом последующего, ызванная адсорбцией. В нашей работе наложение пиков предыдущего бразца на пики последующего было главным затруднением, не преодоленым до конца.

Полностью удалить образец BF_3 из масс-спектрометра можно либо) непрерывной длительной, в течение десятков часов (при использовании ашей напускной системы) откачкой прибора с неоднократным его проеванием. Однако при таком способе работы точность сравнения образца эталоном повысилась бы не слишком существенно, так как заметнее тали бы вариации во времени в работе радийной части масс-спектрометра; ибо 2) коренным усовершенствованием напускной системы масс-спектометра, имея в виду откачку ее до давления 10^{-5} —10^{-7} *мм* рт. ст., непреывный прогрев примерно до 400°C и применение сменных прогреваемых еталлических ампул с вентилями.

Мы ограничились а) непрерывным прогревом печей напускной сиемы масс-спектрометра до 200°C; б) периодическим (2—3 раза в течение абочего дня) прогревом высоковакуумной системы масс-спектрометра; периодическим просасыванием воздуха через откачанную и нагретую апускную систему и (при давлении 10^{-5} *мм* рт. ст.) через высоковакуумую систему масс-спектрометра, что уменьшало время перехода к измеению образцов BF_3 с измененным изотопным составом.

Влияние предыдущего образца на последующий имеет место, и нужно водить поправку δ на этот «эффект наложения».

Наши опыты показали, что для последующего образца

$$\delta = q_{испр} - q_{измер} = \gamma r,$$

е $\gamma = q_{посл} - q_{пред}$, а $r = 1{,}013$. Поправка не нужна, если $\gamma \leqslant 0$,

В работе Тоде [8] пики из эталона, образца и снова эталона BF_3 измерялись в течение 10 мин. Не вызывает сомнений, что наложение пико[в] предыдущего и последующего образцов не позволяло измерить разниц[у] в их изотопном составе. Изучение результатов Тоде привело нас к выводу что то, что автор принял за вариации изотопного состава бора, есть лиш[ь] вариации в результатах измерений, и что из его работы можно извлеч[ь] только один результат: усреднив все полученные им данные, найти значение q в эталоне BF_3. Сделав это, мы получили: $q = 4{,}35 \pm 0{,}05$.

Осбергауз [9] подробно описал адсорбцию BF_3 в масс-спектрометре но, к сожалению, ничего не говорит о высотах пиков, остававшихся о[т] предыдущего образца к началу измерения последующего. Если эти высоты были велики, автор не мог, в принципе, заметить (и не заметил в действительности) разницы в изотопном составе предыдущего и последующего образцов. Что касается полученной им величины $q = 4{,}11 \pm 0{,}02$, т[о] ее низкое значение мы склонны объяснить тем, что автор при измерени[и] пиков BF_2^+ неточно учел высоты загрязняющих пиков. Мы полагаем, чт[о] в эталоне BF_3 q лежит в интервале 4,50—4,40 и, во всяком случае, не выходит за пределы интервала 4,50—4,30.

Масс-спектрометрическую часть работы Уотсона [10] трудно оценить так как его результаты сильно отличаются от результатов Тоде [8], Ингрэма [7], Осбергауза [9] и наших. Из таблицы, приведенной Уотсоном [10] видно, что, в отличие от перечисленных авторов, у Уотсона точность измерения в отдельной серии измерений мала (средняя ошибка серии равн[а] 0,12); в то же время средние результаты пяти серий (измерялись образц[ы] предположительно одинакового изотопного состава) довольно хорош[о] согласуются между собой: $q_{средн} = 2{,}96 \pm 0{,}04$ *.

О причине этого трудно сделать какое-либо обоснованное предположение. Далее, Уотсон получил для эталона значение $q_{B^+} = 3{,}88$ (ошибк[и] измерения автор не приводит). Столь низкое значение автор объясняе[т] наличием в газе загрязнений, хотя трудно сказать, какова их природа Не имея более подробных сведений об этой работе, трудно сказать чтолибо более определенное.

Масс-спектрометрическая часть работы Куке [11] нами вовсе не буде[т] здесь рассматриваться из-за отсутствия в ней некоторых важны[х] данных.

Ингрэм [7] не учитывал загрязнений при измерениях по пикам BF_3^+ BF_2^+ и BF^+, хотя использованный им BF_3 был технический и содержа[л] около 1% SiF_4 [19], и не рассматривал возможности изотопных эффекто[в] при десорбции фтористого бора. Его результат: $q = 4{,}31 \pm 0{,}01$, по нашему мнению, не имеет права не предпочтение перед другими результатами и вошел в таблицы изотопного состава случайно.

В работе [12] об изотопных эффектах при десорбции соединений бор[а] и их диссоциации, а также об эффекте «наложения» ничего не говорится поэтому нельзя сделать заключение, можно ли полученные данные рассматривать как абсолютные.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что главной трудностью при масс-спектрометрическо[м] определении изотопного состава BF_3 является сильная адсорбция это[го] газа в масс-спектрометре и связанный с нею изотопный эффект при десорбции этого газа в процессе откачки.

2. Разработана методика измерения изотопного состава BF_3 с учето[м] особенностей поведения этого газа в масс-спектрометре. Методика позво[ляет]

* Вычислено нами.

ляет определить изменение содержания изотопа B^{10} в BF_3 с точностью свыше 0,5% при общем содержании этого изотопа около 20%.

3. Измерено содержание изотопа B^{10} в эталоне BF_3. Найдено, что $\gamma = 4{,}44 \pm 0{,}05$.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 27. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Elliot. Nature, **126**, 845, 1930.
2. F. W. Aston, Proc. Roy. Soc., **A132**, 490, 1931.
3. Ф. В. Астон, Масс-спектры и изотопы, ИИЛ, Москва, 1948, стр. 138—140.
4. F. P. Paton, a. G. M. Almy, Phys. Rev **37**, 1710, 1931,
5. L. S. Ornstein, J. A. Vreeswijk, Zs. f. Phys., **80**, 57, 1933.
6. E. A. Jate, Proc. Roy. Soc. A, **168**, 148, 1938.
7. M. G. Inghram, Phys. Rev., **70**, 653, 1946.
8. H. G. Thode, J. Macnamara, P. Lossing a. C. B. Collins Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 3008, 1948.
9. O. Osberghaus, Zs. f. Phys., 8, 366, 1950.
10. W. W. Wotson, J. O. Buchanan a. F. K. Elder, Phys. Rev., **71**, 887, 1947.
11. B. A. Cooke, J. Hawes a. H. A. E. Mackenzie, Journ. South African Chem. Inst., New Ser., **7**, № 1, 1954.
12. В. Шютце, ЖЭТФ, **29**, 486, 1955.
13. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, Москва, 1952.
14. Г. М. Панченков, В. И. Моисеев, Ю. А. Лебедев, ДАН, **100**, 1103, 1955.
15. R. E. Honig, Journ. Appl. Phys., **16**, 646, 1945.
16. Д. В. Стюарт, Масс-спектрометрия. В сборнике «Физические методы органической химии», т. III, ИИЛ, Москва, 1954, стр. 76—77 и др.
17. P. Harteck и. G. A. Melkonian, Naturwiss., **37**, 450, 1950.
18. E. Glueckauf, K. H. Barker a. G. P. Kitt, Disc. Farad. Soc., **7**, 189, 1950.
19. C. F. Swinehart, A. R. Bumblis a. H. F. Flisik, Annal. Chem. **19**, 32, 1940.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРИМЕНЕНИЯ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

V. ОБРАЗОВАНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ОКИСЛОВ УГЛЕРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ БУТАНА

М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов

Разработанный нами кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических реакций [1—6] был использован для изучения поведения ацетальдегида, окиси углерода и углекислого газа при окислении эквимолекулярной смеси бутана с кислородом при 161 *мм* рт. ст. и при 290°C.

Результаты опытов показали, что наши прежние выводы [2, 3] о прекращении образования ацетальдегида и о прекращении его окисления на различных стадиях реакции ошибочны. Эта ошибка объясняется несовершенством применявшейся нами ранее экспериментальной установки со слишком большим объемом холодной части реакционного сосуда. В нее попадало большое количество ацетальдегида, не принимавшего участия в реакции*.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема установки изображена на рис. 1. Объем реакционного сосуда равен 790 *мл*, причем объем холодных соединительных трубок и манометра был около 9 *мл*. Благодаря незначительным размерам холодной части реакционного сосуда лишь небольшая часть реакционной смеси (2,5%) не принимала участия в реакции, что вносило ошибку, лежащую в пределах погрешности эксперимента.

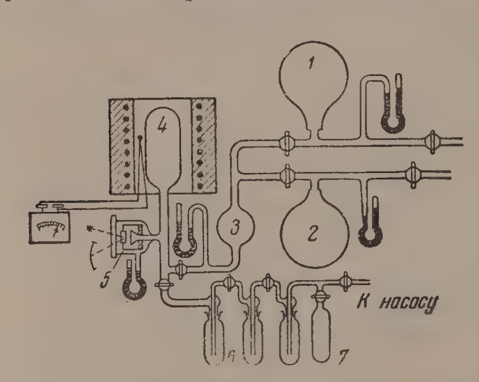


Рис. 1. Схема установки. *1* — Колба с бутаном; *2* — колба с кислородом; *3* — перепускной сосуд; *4* — реакционный сосуд; *5* — мембранный манометр, *6* — ловушки; *7* — ловушки с силикагелем

В отличие от наших прежних опытов, когда ацетальдегид и кислород вводились в реакционный сосуд раздельно, в настоящей работе все реагирующие вещества: 79 *мм* рт. ст. бутана + 80,4 *мм* рт. ст. кислорода + 1,6 *мм* рт. ст. $CH_3C^{14}HO$, предварительно смешивались в перепускном сосуде, где они выдерживались в течение 10—15 мин., что обеспечивало полное перемешивание компонентов, как показали специальные опыты. Из перепускного сосуда смесь впускалась в эвакуированный реакционный сосуд, причем за протеканием реакции можно было следить при помощи мембранного манометра.

* Авторы выражают благодарность Н. С. Ениколопяну, обратившему на это наше внимание

В различные моменты времени продукты реакции выпускались из еакционного сосуда и конденсировались в ловушках, охлаждаемых жидим азотом. Неконденсирующиеся в этих условиях газы адсорбировались силикагеле, охлаждаемом жидким азотом.

Альдегиды разделялись димедонатным методом, двуокись углерода ереводилась в карбонат бария, а окись углерода окислялась пятиокисью ода в углекислый газ, который также переводился в карбонат бария. рименявшийся для опытов меченый в карбонильной группе ацетальдед синтезировался, как было описано нами ранее [7].

Концентрация ацетальдегида определялась полярографическим метоом, концентрации окислов углерода — весовым методом.

Активность осадков димедонатов альдегидов и карбоната бария ределялась на торцовом счетчике обычным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для того чтобы иметь возможность рассчитать скорости образования расходования ацетальдегида, а также скорости образования окислов глерода при помощи основных формул кинетического метода [1], мы опреелями концентрации и удельные активности ацетальдегида, окиси и вуокиси углерода в различные моменты времени по ходу реакции.

В условиях наших опытов период индукции холодного пламени был авен 13,5 сек. Отбор проб и анализы производились через 0,5, 10, 13, 5 и 40 сек. от начала реакции. Концентрацию всех продуктов мы выажали в миллимолях на литр (при нормальных условиях), а удельную ктивность α—в микрокюри на моль.

Активность I каждого продукта рассчитывалась по формуле:

$$I = \alpha c. \quad (1)$$

Результаты наших измерений сопоставлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение концентрации, удельной и общей активности продуктов реакции окисления бутана с добавкой меченого ацетальдегида при 290 °С и 161 *мм* рт. ст.

Время нала реакции t, сек.	Продукты реакции	Концентрация продуктов c, $\frac{м\text{-}моль}{л}$	Удельная активность α $\frac{\mu Cu}{моль}$	Общая активность $I \cdot 10^3$ μCu	Баланс активности $I \cdot 10^3$, μCu
0	CH_3CHO	0,450	72,5	32,6	33
5	CH_3CHO	0,405	72,5	29,4	30
	CO	0,022	5,7	0,1	
	CO_2	0,085	5,8	0,5	
10	CH_3CHO	0,480	53,8	25,6	30
	CO	0,274	6,3	1,7	
	CO_2	0,191	11,5	2,2	
13	CH_3CHO	0,613	39,9	24,4	31
	CO	0,340	6,9	2,3	
	CO_2	0,244	16,0	3,9	
15	CH_3CHO	1,310	9,4	12,3	36
	CO	3,260	5,0	16,3	
	CO_2	0,700	11,3	7,9	
40	CH_3CHO	1,910	3,3	6,3	36
	CO	6,500	3,2	20,8	
	CO_2	1,210	7,0	8,5	

В эту таблицу не включены данные по формальдегиду, так как во вс опытах его активность в пределах погрешности эксперимента была рав нулю.

Кроме исследованных нами продуктов активными могли быть нек торые другие вещества, которые различными путями могут образовыватьс из ацетальдегида, наприме этиловый спирт, уксусная ки лота, гидроперекись ацетил кротоновый альдегид и т. д Однако неучтенная нами акти ность сравнительно мала, ка показывают данные по баланс активности, приведенные в по леднем столбце таблицы.

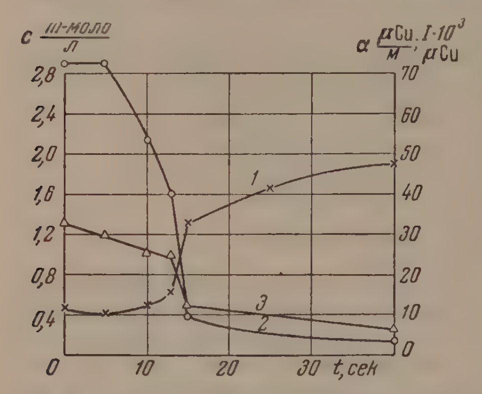


Рис. 2. *1* — изменение концентрации, *2* — изменение удельной активности; *3* — изменение общей активности ацетальдегида в смеси 79 *мм* рт. ст. + 1,6 *мм* рт. ст. $CH_3C^{14}HO$ + 80,4 *мм* рт. ст. кислорода при 290° С

В согласии с нашими ран опубликованными данными [2,6 концентрация ацетальдегида начале реакции несколько убы вает, а затем начинает возра тать, как видно из рис. 2, Особенно быстрый рост концент рации ацетальдегида набл дается во время прохождени холодного пламени. Кривые 2, того же рисунка показываю как удельная активность и о щая активность ацетальдегида падают на протяжении всего процесс Качественное рассмотрение хода этих кривых позволяет придти к заклю чению, что ацетальдегид образуется и одновременно расходуется почт на всем протяжении окисления бутана.

Кинетика накопления окиси углерода видна из кривой *1* рис. 3. Ко центрация окиси углерода сравнительно медленно возрастает в течени периода индукции холодного пламени. На более поздних стадиях процесса концентрация окиси углерода возрастает значительно быстрее. Кривая *2* изменения удельной активности окиси углерода проходит через максимум. Наличие максимума, повидимому, свидетельствует о том, что окись углерода образуется не менее чем из двух предшественников, один из которых (ацетальдегид) активен, а другие неактивны. В начале процесса преобладает реакция образования окиси углерода из неактивных предшественников, а в дальнейшем все большее значение начинает приобретать реакция образования ее из ацетальдегида. Для выяснения деталей этого механизма требуется постановка дополнительного исследования.

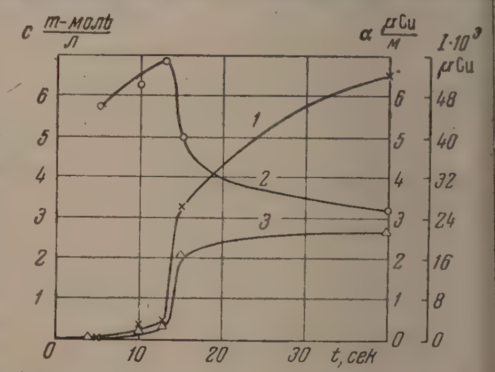


Рис. 3. *1* — изменение концентрации; *2* — изменение удельной активности; *3* — изменение общей активности окиси углерода в смеси 79 *мм* рт ст. бутана + 1,6 *мм* рт. ст. $CH_3C^{14}HO$ + + 80,4 *мм* рт. ст. кислорода при 290° С

Общая активность окиси углерода, как показывает кривая *3*, непрерывно возрастает. Сходные закономерности мы наблюдали при исследовании образования двуокиси углерода (рис. 4). В этом случае концентрация и общая активность также непрерывно возрастают, причем макси-

альная скорость возрастания этих величин наблюдается во время прохождения холодного пламени. Кривая *2* изменения удельной активности двуокиси углерода проходит через резко выраженный максимум. По-видимому, причину появления максимума следует объяснять так же, как в случае окиси углерода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Скорости образования и расходования ацетальдегида мы рассчитали, пользуясь основными формулами кинетического метода:

$$\frac{dc}{dt} = w_1 - w_2; \tag{2}$$

$$w_1 = -c\frac{d\ln\alpha}{dt}; \tag{3}$$

$$w_2 = -c\frac{d\ln\alpha}{dt} - \frac{dc}{dt}. \tag{4}$$

Здесь w_1 — скорость образования ацетальдегида, а w_2 — скорость его расходования.

Скорости w^* образования окиси и двуокиси углерода из ацетальдегида мы вычисляли по формуле:

$$\overset{*}{w} = \frac{1}{\alpha}\frac{dI}{dt}, \tag{5}$$

где α — удельная активность ацетальдегида, а I — общая активность окиси или двуокиси углерода.

Если пренебречь значениями скорости расходования двуокиси углерода, которые в условиях низкотемпературного окисления весьма малы [4], то скорость накопления этих продуктов dc/dt должна быть больше или равна w^* — скорости их образования из ацетальдегида. Равенство этих величин свидетельствовало бы о том, что уксусный альдегид является единственным предшественником окислов углерода. В случае наличия других (неактивных) предшественников величина dc/dt, разумеется, имела бы большее значение, чем w^*.

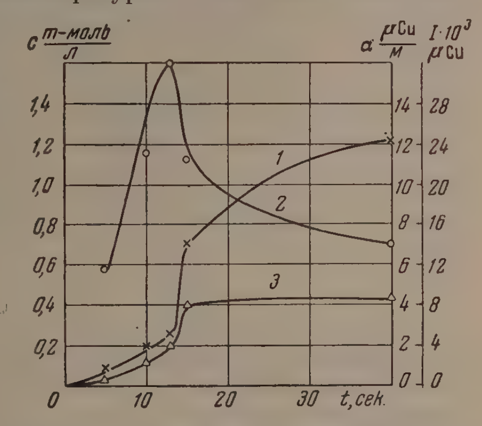


Рис. 4. *1* — изменение концентрации; *2* — изменение удельной активности; *3* — изменение общей активности двуокиси углерода в смеси 79 *мм* рт. ст. бутана + 1,6 *мм* рт. ст. $CH_3C^{14}CHO$ + 80,4 *мм* рт. ст. кислорода при 290°C

Результаты расчета скоростей образования и расходования ацетальдегида в условиях наших опытов приведены в табл. 2. Как видно, скорость образования w_1 ацетальдегида, равная нулю в самом начале процесса, постепенно возрастает во время периода индукции, достигая максимального значения во время возникновения холодного пламени. Скорость расходования w_2 ацетальдегида имеет небольшую величину во время периода индукции и резко возрастает в холодном пламени. После угасания холодного пламени ацетальдегид продолжает расходоваться, но со значительно меньшей скоростью.

Таблица 2

Скорость образования и расходования ацетальдегида при окислении смеси 79 мм рт. ст. бутана + 1,6 мм рт. ст. $CH_3C^{14}HO$ + 80,4 мм рт. ст. кислорода при 290 °С

t, сек.	c_{CH_3CHO}, $\frac{м\text{-}моль}{л}$	α, $\frac{\mu Cu}{моль}$	$-\frac{d \ln \alpha}{dt}$	$\frac{dc}{dt}$, $\frac{м\text{-}моль}{сек}$	w_1, $\frac{м\text{-}моль}{сек}$	w_2, $\frac{м\text{-}моль}{сек}$
0	0,45	72,5				
2,5	0,42		0	—0,009	0	0,009
5	0,405	72,5				
7,5	0,42		0,058	0,015	0,02	0,009
10	0,48	53,8				
11,5	0,52		0,10	0,044	0,05	0,008
13	0,613	39,9				
14	0,94		0,72	0,85	0,68	0,33
15	1,31	9,4				
27,5	1,74		0,042	0,024	0,07	0,05
40	1,91	3,3				

Таблица 3

Скорость образования окиси углерода при окислении смеси 79 мм рт. ст. бутана + 1,6 мм рт. ст. $CH_3C^{14}HO$ + 80,4 мм рт. ст. кислорода при 290 °С

t, сек.	α_{CH_3CHO}, $\frac{\mu Cu}{моль}$	c_{CO}, $\frac{м\text{-}моль}{л}$	$I_{CO}\cdot 10^9$, μCu	$\frac{dc_{CO}}{dt}$, $\frac{м\text{-}моль}{сек}$	$\frac{1}{\alpha}\frac{dI_{CO}}{dt}$, $\frac{м\text{-}моль}{сек}$
0		0	0		
2,5	72,5			0,004	0,0003
5		0,02	0,1		
7,5	64,5			0,05	0,005
10		0,27	1,7		
11,5	48,0			0,03	0,004
13		0,34	2,3		
14	24,6			1,5	0,29
15		3,26	16,3		
27,5	4,5			0,13	0,04
40		6,5	20,8		

Результаты расчетов скорости образования окиси углерода из ацеталь-дегида по формуле (5) приведены в табл. 3. В ней для сравнения даны также значения скорости накопления окиси углерода dc_{CO}/dt. Из таблицы видно, что на протяжении всего процесса

$$\frac{dc_{CO}}{dt} > \frac{1}{\alpha}\frac{dI^{*}_{CO}}{dt}.$$

Таким образом большая часть окиси углерода образуется из неактивных предшественников, минуя стадию ацетальдегида.

Аналогичные расчеты для скорости образования двуокиси углерода сопоставлены в табл. 4, из которой видно, что скорость $\overset{*}{w}$ образования двуокиси углерода из ацетальдегида постепенно возрастает в течение периода индукции, достигая максимального значения во время возникновения холодного пламени. После угасания последнего эта скорость

Таблица 4

Скорость образования двуокиси углерода при окислении смеси 79 *мм* рт. ст. бутана + 1,6 *мм* рт. ст. $CH_3C^{14}HO$ + 80,4 *мм* рт. ст. кислорода при 290 °С

t, сек.	α_{CH_3CHO}, $\frac{\mu\ Cu}{моль}$	c_{CO}, $\frac{м\text{-}моль}{л}$	I_{CO}, μ Cu	$\frac{dc_{CO_2}}{dt}$, $\frac{м\text{-}моль}{сек}$	$\frac{1}{\alpha}\frac{dI_{CO_2}}{dt}$, $\frac{м\text{-}моль}{сек}$
0		0	0		
2,5	72,5			0,02	0,001
5		0,085	0,05		
7,5	64,5			0,02	0,005
10		0,19	2,2		
11,5	48,0			0,02	0,012
13		0,24	3,9		
14	24,6			0,23	0,08
15		0,70	7,9		
27,5	4,5			0,02	0,005
40		1,21	8,5		

езко падает. Сравнение величины $\overset{*}{w}$ со скоростью накопления двуокиси глерода показывает, что в течение всей реакции

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} > \frac{1}{\alpha}\frac{dI_{CO_2}}{dt}.$$

Как было указано выше, из этого неравенства следует, что двуокись глерода образуется не только из уксусного альдегида, но и из других редшественников.

Сравнение величины w_2 — скорости расходования ацетальдегида абл. 2) с суммой величин $\overset{*}{w}_{CO}+\overset{*}{w}_{CO_2}$ показывает, что почти на всем проджении реакции они отличаются друг от друга только на 10—20%. Лишь самом начале реакции скорость расходования ацетальдегида значительно ревышает скорость образования из него окислов углерода.

Специально поставленные опыты показали, что в начале процесса бразуется уксусная кислота, характеризующаяся сравнительно высокой дельной активностью. Поэтому мы считаем, что на первых стадиях окисения бутана с примесью ацетальдегида последний расходуется главным бразом по брутто-реакции

$$CH_3CHO \xrightarrow{O_2} CH_3COOOH \rightarrow CH_3COOH.$$

На более поздних стадиях реакции расход ацетальдегида происходит о схеме

$$CH_3CHO \rightarrow CH_3\dot{C}O \begin{cases} \nearrow \dot{C}H_3 + CO \\ \xrightarrow{O_2} \searrow CH_3\dot{O} + CO_2 \end{cases}$$

Последняя схема объясняет образование при реакции активных окиов углерода. Как уже было указано выше, окислы углерода образуются акже другим путем, минуя стадии образования ацетальдегида и ацетилього радикала.

Следует отметить, что последнее заключение не имеет общего характера. ак, при исследовании поведения формальдегида при окислении метана ыло показано [8], что окись углерода образуется только в результате аспада формальдегида.

Полученные нами данные позволяют рассчитать количество x ацетальдегида, образовавшегося во время окисления без учета его расходования. Эта величина может быть найдена по формуле

$$x = \int_0^t w_1\, dt. \qquad (6)$$

Подставив значения w_1 из (3), получим

$$x = \int_{\alpha}^{\alpha_0} c\, d \ln \alpha, \qquad (7)$$

где α_0 — удельная активность добавленного ацетальдегида, а α — удельная активность ацетальдегида в заданный момент времени.

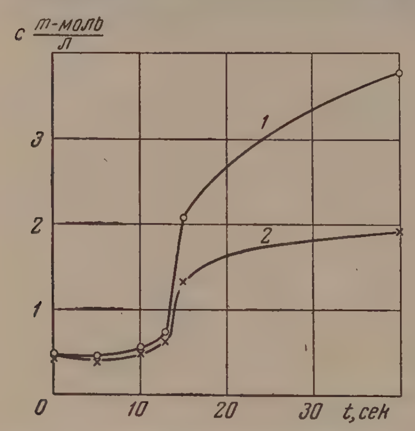


Рис. 5. *1* — кинетика образования; *2* — кинетика накопления ацетальдегида в смеси 79 *мм* рт. ст. бутана + 1,6 *мм* рт. ст. CH_3C^1HO + 80,4 *мм* рт. ст. кислорода при 290°С

Построив по нашим экспериментальным данным кривую зависимости концентрации ацетальдегида c от $\ln \alpha$, мы вычислили x для различных моментов времени путем графического интегрирования. Результаты расчетов изображены кривой *1* рис. 5. Для сравнения на этом же рисунке приведена кривая *2* накопления ацетальдегида. Из рисунка видно, что кривые *1* и *2* с течением времени все более расходятся. Это значит, что уксусный альдегид образуется и расходуется на протяжении всего процесса окисления бутана. Последнее заключение находится в согласии с выводом, сделанным в ряде работ В. Я. Штерна с сотрудниками [9, 10], которые другим методом исследовали окисление ряда углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что количество x образовавшегося при реакции промежуточного продукта может быть вычислено по формуле

$$x = -\int c\, d \ln \alpha,$$

если в реакционную смесь введено небольшое количество этого продукта, меченного радиоактивным изотопом.

2. Кинетическим методом показано, что уксусный альдегид образуется и расходуется на всем протяжении реакции окисления бутана.

3. Установлено, что окислы углерода при окислении бутана образуются из ацетальдегида, а также из других продуктов.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
25.IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, **28**, 1235, 1954
2. М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, Журн. физ. химии, **28**, 1439, 1954
3. М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, Журн. физ. химии, 28, 1737, 1954.
4. М. Б. Нейман и А. Ф. Луковников, Журн. физ. химии, **29**, 1410, 1955
5. В. Н. Кондратьев, Доклад на Женевской конференции, Изд-во АН СССР, М., 1955.
6. М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, ДАН, **91**, 1137, 1953.
7. Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 587, 1953.
8. И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 789, 1955.
9. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, Журн. физ. химии, **27**, 341, 1953.
10. В. Я. Штерн, Сборник «Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 197.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ ПАРОВ $C^{13}H_4$ и O_2^{18} МЕТОДОМ РЕЛЕЕВСКОЙ ДЕСТИЛЛЯЦИИ

*Г. Г. Девятых и А. Д. Зорин**

В настоящее время для концентрирования изотопов легких элементов часто применяется метод фракционной разгонки, основанный на использовании небольшой разницы в давлении паров изотопных молекул. Однократный фактор разделения в этом методе равен отношению давлений паров разделяемых молекул [1].

Впервые вопрос о различии в давлениях паров изотопных молекул был рассмотрен Линдеманом [2], который при помощи методов статистической термодинамики вычислил отличающееся от единицы отношение давлений паров двух изотопов свинца при его температуре плавления. Различиями в давлениях паров изотопных молекул впервые воспользовались для целей разделения изотопов Кеезом и ван-Дейк в 1931 г. [3]. При помощи фракционной разгонки жидкого неона они частично разделили его изотопы.

Почти одновременно Юри, Брикведде и Мэрфи [4, 5] медленным испарением больших количеств жидкого водорода произвели концентрирование дейтерия в степени, достаточной для обнаружения. Эти работы положили начало разделению изотопов фракционной разгонкой. Позже фракционная разгонка с успехом использовалась для разделения изотопов водорода, углерода, кислорода, бора, гелия, неона, аргона. Несмотря на эффективность фракционной разгонки, число соединений, для которых произведены определения относительных давлений паров изотопных молекул, до сих пор невелико. Если исключить соединения водорода, то число исследованных веществ не превышает пятнадцати. С целью частичного заполнения этого пробела нами было проведено экспериментальное определение давлений паров изотопных молекул метана и молекулярного кислорода. Эти вещества были выбраны потому, что для них можно было ожидать достаточно большого различия в давлениях паров изотопных молекул, что могло позволить использовать их для концентрирования тяжелых изотопов углерода C^{13} и кислорода O^{18}. Метан ранее не исследовался, а для молекулярного кислорода имелись лишь косвенные измерения Клара, Крауса [6] и Стедмана [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение относительного давления паров изотопных молекул метана и молекулярного кислорода производилось по методу релеевской дистилляции. Этот метод был выбран потому, что он позволяет достаточно точно определить отношение давлений паров изотопных молекул без применения материала, значительно обогащенного редким изотопом. Метод релеевской дистилляции ранее применялся только для определения различия в давлении паров веществ, кипящих при комнатной и более высоких температурах, например, для определения давлений паров изотопных молекул воды. Для веществ, кипящих при низких температурах, метод был применен нами впервые.

* В выполнении экспериментальной части работы принимал участие студент Московского инженерно-физического института А. И. Крылов.

Изменение состава жидкости с изменением ее объема при равновесно испарении выражается известной формулой Релея:

$$\frac{N}{N_0}\left(\frac{1-N_0}{1-N}\right)^{1/\alpha}=\left(\frac{V_0}{V}\right)^{(\alpha-1)/\alpha},$$

где N_0 и N — молярные доли менее летучего компонента в начале в конце испарения; V_0 и V — начальный и конечный объем веществ в остатке; α — отношение давлений паров чистых компонентов.

Формула Релея справедлива при следующих условиях: во-первых жидкость должна иметь одинаковый изотопный состав во всем объем в любой момент времени испарения; во-вторых, испарение должно быт равновесным, т. е. между жидкостью и паром должно существовать термо динамическое равновесие.

Определения относительных давлений паров производились на установке, поз воляющей проводить испарение исследуемых жидкостей при соблюдении указанны условий. Общий вид установки показан на рис. 1.

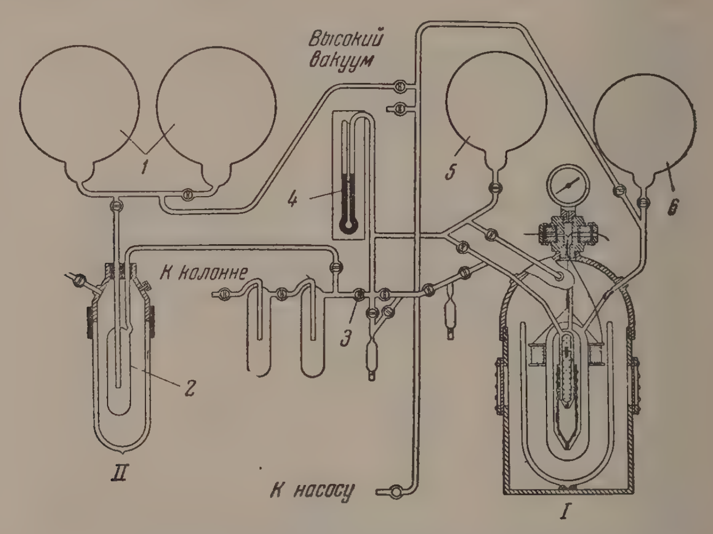


Рис. 1. Схема установки для определения давлений паров изотопных молекул методом релеевской дистилляции

Основной частью установки являлся сосуд для испарения (рис. 2). Он состоял из двух сосудов *3* и *5*, вставленных один в другой и помещенных в вакуумную рубашку *6*. При испарении жидкость перемешивалась при помощи мешалок *2* и *4*. Мешалки двигались в вертикальном направлении под действием переменного магнитного поля, создаваемого индукционной катушкой *1*. Мешалка *2* представляла собой стеклянный шероховатый стержень, в который впаян железный сердечник. Мешалка в большом сосуде представляла собой стеклянную трубку с большим числом отверстий в стенках. Поверхность трубки была шероховатой. Для того чтобы трубка двигалась в вертикальной плоскости под влиянием магнитного поля, на нее было надето металлическое кольцо. Обе мешалки имели на нижнем конце стальные пружинки, которые служили для смягчения удара мешалок о дно сосудов и для улучшения перемешивания жидкости в конце испарения. Выбор данного типа мешалок был сделан на основании ряда предварительных испытаний нескольких типов мешалок, в том числе и пропеллерного типа (рис. 3). Последняя представляла собой стальной стержень *3*, к которому приварены лопасти. На верхний конец его насажен сердечник *2*. Под действием магнитного поля, которое создавалось вращающимся постоянным магнитом *1*, стержень *3* вращался. Было установлено, что результаты определения не зависят от вида используемой мешалки. Это свидетельствовало о достаточно хорошем перемешивании, даваемом обоими видами мешалок. Поэтому в большинстве опытов использовались мешалки, изображенные на рис. 2. Объемы сосудов выбирались,

сходя из следующих соображений. Из формулы Релея видно, что точность определения тносительного давления паров зависит от точности определения объема жидкости конце испарения. Этот объем измерить трудно. Поэтому в наших опытах жидкость спарялась до конца, т. е. до тех пор, пока в сосуде оставался только пар. При такой остановке опыта отношение начального и конечного объемов определяется плотостью и объемом первоначально взятой жидкости, а также плотностью и бъемом оставшегося пара. Маленький сосуд выбирался с таким расчетом, гобы оставшегося пара хватало для масс-спектрометрического изотопного анализа. бъем в 1 —1,5 $см^3$ был вполне достаточен для этой цели. Отношение V_0/V увеличивалось счет того, что жидкость сначала испарялась в большом сосуде до $^1/_{10}$ первоначального объема, после чего остаток перемораживался в маленький сосуд, где испарялся до конца. Для поддержания определенной температуры во время испарения служил криостат *I*. Он состоял из стальной бомбы и стеклянного сосуда Дьюара. Этот криостат мог работать под давлением выше и ниже атмосферного. Давление выше атмосферного контролирова-

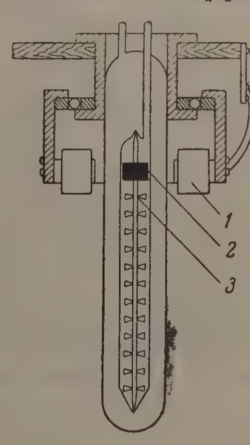


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Сосуд для релеевской дестилляции с мешалкой, движущейся в вертикальном направлении

Рис. 3. Сосуд для релеевской дестилляции с вращающейся мешалкой

ось по анероидному манометру и регулировалось при помощи специального клаана. В криостате имелся также предохранительный клапан, предназначенный для брасывания давления при быстром его возрастании. Пониженное давление в криоатате достигалось откачкой паров хладагента из бомбы ротационным масляным насоом. Увеличение или уменьшение давления в бомбе повышало или понижало темературу хладагента и соответственно изменяло температуру испаряющейся жидкости.

Методика проведения опытов состояла в следующем: исследуемое вещество тщаельно очищалось от примесей путем разгонки при малом отборе на ректификационой колонке, имеющей примерно 30 теоретических тарелок, и помещалось в резервуар состоящий из нескольких круглодонных колб (рис. 1). Перед началом опыта газ из езервуара *1* конденсировался в большом сосуде для испарения. Конденсация газобразного метана и кислорода соответственно осуществлялась при помощи жидкого ислорода и азота, заливаемых в сосуд Дьюара, находящийся в криостате I. Для увеичения скорости конденсации в вакуумную рубашку сосудика напускался газобразный водород из колбы *6*. Когда сосуд для испарения был наполнен исследуемой идкостью, водород из вакуумной рубашки удалялся при помощи ртутного диффузионого насоса. Затем индукционная катушка устанавливалась в определенное положение, нее через прерыватель подавался ток, и начиналось перемешивание жидкости. В бомбе станавливалось нужное давление, после чего открывался кран *3*, и начиналось испаение. Этот момент принимался за начало испарения. Пары жидкости проходили ловушку *2*, помещенную в криостате *II*, где конденсировались при помощи жидкого зота. Постоянство давления паров жидкости контролировалось по манометру *4*, спарение из большого сосуда продолжалось до остатка, равного 1—1,5 *мл* жидкости, оторый переводился в маленький сосуд при помощи промежуточной емкости *5*. Испарее из маленького сосуда производилось таким же порядком, как и из большого соуда. В начале и конце испарения брались пробы, которые анализировались на массектрометре на содержание изотопных молекул. Во избежание ошибки, вызванной

неравновесными условиями испарения, испарение жидкости проводилось достаточн медленно. Скорость испарения регулировалась глубиной вакуума в рубашке сосуд и изменением температуры хладагента в криостате. Теоретически оценить ошиб ку, вызванную неравновесным процессом испарения, не представляется возможным Поэтому исследовалась зависимость значений однократного фактора разделения от времени испарения. На рис. 4 изображена такая зависимость для метана, испаряв шегося при нормальной температуре кипения. Как видно из рисунка, значение α н зависело от времени испарения, если оно превышало 120 мин. Испарение жидкост во всех других опытах производилось в течение времени, которое значительн превышало 120 мин.

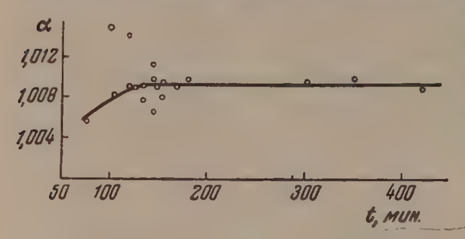


Рис. 4. Зависимость однократного фактора разделения от скорости испарения метана

Изотопный анализ проб метана и мо лекулярного кислорода производился на масс-спектрометре со стеклянной труб кой 60°-ного типа [8].

Остановимся на особенностях рабо ты с каждым из исследуемых веществ.

М е т а н. Нами использовался ме тан из городской газовой сети, который содержал значительное количество во ды, воздуха и углеводородов. Наиболее близкой по точке кипения из примесей к метану был этилен. Неприятной осо бенностью этилена, как примеси, яв ляется то, что он имеет температуру кипения более высокую, чем метан. При реле евской дестилляции исходный метан может содержать ничтожную примесь эти лена, но, конечная проба все же будет испорчена большим содержанием этилена Поэтому на очистку метана от этилена обращалось особое внимание. Чистота метана контролировалась при помощи масс-спектрометрического анализа в первую очередь по присутствию молекулярных ионов этилена. Масс-спектрометрический анализ про изводился в виде метана по пикам ионов $C^{12}H_4^+$, $C^{13}H_4^+$. Давление паров метана в источ нике ионов масс-спектрометра поддерживалось достаточно низким для того, чтобы не имело места образование вторичных ионов метония [9]. Отсутствие ионов метония устанавливалось из постоянства отношения между величинами пиков ионов $C^{12}H_4^+$ и $C^{13}H_4^+$ при различном давлении паров метана в той области давлений, в которой мы работали. Кроме того, с целью проверки отсутствия образования ионов метония часть проб метана, в опытах при температуре кипения, была сожжена до CO_2 и анализиро валась по пикам ионов $C^{12}O_2$ и $C^{13}O_2^+$. Результаты удовлетворительно совпадали с резуль татами анализов в виде метана. При анализе двуокиси углерода вводилась поправка на содержание в кислороде изотопа O^{17}, а при анализе метана делалась поправка на содержание молекул дейтерометана $C^{12}H_3D$. Изменение содержания дейтерометана при испарении оценивалось по данным Армстронга, Бриккедде и Скотта [10].

М о л е к у л я р н ы й к и с л о р о д. Жидкий кислород, получаемый на 1-м московском автогенном заводе, очищался многократным вымораживанием. При каждом вымораживании первая и последняя фракции отбрасывались. В некоторых опытах для увеличения точности масс-спектрометрического анализа применялся кислород значительно обогащенный изотопом O^{18}. Масс-спектрометрический анализ производился по пикам ионов O_2^{16+} и $O^{16}O^{13+}$.

Соотношения между плотностью жидкого и газообразного метана и молекуляр ного кислорода брались из книги Фастовского [11] и Справочника по разделению га зовых смесей [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

М е т а н. Результаты определений относительных давлений паров изо топных молекул метана даны в табл. 1.

Приведенные в таблице значения являются средним арифметическим из результатов большого числа независимых определений. Для каждого значения отношения давлений паров указана средняя квадратичная ошибка измерения. Зависимость относительного давления пара от темпе ратуры может быть выражена уравнением:

$$\ln \frac{p_{C^{12}H_4}}{p_{C^{13}H_4}} = 0{,}00396 + \frac{0{,}6689}{T}, \quad (1)$$

полученным из данных табл. 1, методом наименьших квадратов. Из таб лицы видно, что различие в давлениях паров тяжелоуглеродного и обыч-

Таблица 1

Относительные давления паров тяжелоуглеродного метана *

Температура °K	$\frac{p_{C^{12}H_4}}{p_{C^{13}H_4}}$, опытное	$\frac{p_{C^{12}H_4}}{p_{C^{13}H_4}}$, вычисленное из урния (1)
90,5 нормальная точка плавления		1,0114
91,44	1,0114±0,0006	1,0113
97,55	1,0105±0,0003	1,0108
103,1	1,0111±0,0007	1,0104
111,8 нормальная точка кипения	1,0098±0,0003	1,0099

* После того как нами была выполнена настоящая работа, в печати появилась статья Грота с сотрудниками [13], посвященная определению температурной зависимости относительного давления паров изотопных молекул $C^{12}H_4$ и $C^{13}H_4$. Определения были произведены при помощи дифференциального метода. В качестве исследуемого образца использовался метан, обогащенный до 10% изотопом C^{13}. Результаты наших исследований и данные авторов указанной статьи заметно расходятся. Например, при температуре тройной точки относительные давления паров тяжелоуглеродного метана, по нашим данным, равны 1,0114, а по их данным они равны 1,0049. Для выяснения причин этого расхождения требуются дополнительные исследования.

ого метана довольно велико. Оно значительно больше аналогичного азличия для всех других исследованных соединений углерода за исклюэнием окиси углерода (табл. 2).

Таблица 2

Вещество	α	Значение α	Температура °C	Литературная ссылка
Метан	$\frac{p_{C^{12}H_4}}{p_{C^{13}H_4}}$	1,0098	—161,3	Наши измерения
Окись углерода	$\frac{p_{C^{12}O}}{p_{C^{13}O}}$	1,011	—194,5	[14]
Четыреххлористый углерод	$\frac{p_{C^{13}Cl_4}}{p_{C^{12}Cl_4}}$	1,0013	34,6	[15]
Хлороформ	$\frac{p_{C^{13}H_3Cl}}{p_{C^{12}H_3Cl}}$	1,0008	34,6	[15]
Метиловый спирт	$\frac{p_{C^{13}H_3OH}}{p_{C^{12}H_3OH}}$	1,0002	34,6	[15]
Бензол	$\frac{p_{C_6{}^{13}H_6}}{p_{C_6{}^{12}H_6}}$	1,00025	34,6	[15]

Это позволяет считать метан одним из удобных веществ для разделения зотопов методом фракционной разгонки. Различие в скрытой теплоте спарения изотопных молекул метана, вычисленное из уравнения (1), авно 1,39 *кал/моль*. Интересно сравнить относительное давление пара яжелоуглеродного метана с относительным давлением пара дейтероетанов. На рис. 5 изображена температурная зависимость относительного

давления пара всех исследованных соединений метана. Как видно из ри сунка, замена атомов водорода в молекуле метана атомами дейтерия вы зывает увеличение давления пара метана, в то время как замена легког изотопа углерода C^{12} тяжелым изотопом C^{13} приводит к его понижени Это не согласуется с заключением Баертши, Куна и Куна о том, что замен центрального атома тяжелым изо топом в тетраэдрической молеку ле типа CCl_4 вызывает повышени давления пара [15].

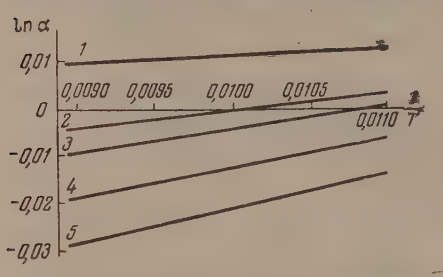


Рис. 5. Температурная зависимость относительного давления паров изотопных молекул метана. Относительное давление пара молекул: *1* — $C^{13}H_4$; *2* — CH_3D; *3* — CH_2D_2; *4* — CHD_3; *5* — CD_4

Молекулярный кис лород. Зависимость отношени давлений паров изотопных моле кул кислорода от температур представлена в табл. 3.

Эта зависимость может быт выражена уравнением

$$\ln \frac{p_{O_2^{16}}}{p_{O_2^{18}}} = \frac{0,849}{T} - 0,000451. \quad (2$$

Из таблицы видно, что полученные нами величины относительных дав лений паров значительно отличаются от величины [6] и менее — от зна чения [7]. Это расхождение, вероятно, объясняется тем, что данные ука занных авторов получены путем косвенных вычислений, произведенны на основании результатов фракционных разгонок технического жидког

Таблица 3

Относительные давления паров изотопных молекул кислорода

Температура, °К	$p_{O_2^{16}}/p_{O_2^{18}}$			
	Экспериментальные значения	Из уравнения (2)	По [6]	По [7]
54,15 нормальная точка плавления		1,0151		
66,06	1,0125±0,0006	1,0124		
77,49	1,0104±0,0009	1,0106		
90,13 нормальная точка кипения	1,0091±0,0009	1,0089	1,100	1,0150

воздуха на малоэффективных ректификационных колонках. Молекуляр ный кислород вряд ли может быть использован для концентрировани изотопа O^{18}, потому что относительное давление пара молекул $O^{16}O$ имеет почти такую же величину, как относительное давление пара тя желокислородной воды. Трудности же разгонки при переходе от вод к молекулярному кислороду неизмеримо возрастают.

В заключение выражаем благодарность дирекции Физико-химиче ского института им. Л. Я. Карпова за предоставленную возможност выполнения настоящего исследования, проф. Н. Н. Туницкому за ценны советы и обсуждение результатов работы и инж. О. В. Уварову за пред ставление образцов кислорода, обогащенного изотопом O^{18}.

ВЫВОДЫ

1. Методом релеевской дестилляции определена относительная упру- ость пара тяжелоуглеродного метана и тяжелого кислорода в интервале емпературы от нормальной точки кипения до тройной точки. Получен- ые результаты выражены уравнениями:

$$\ln \frac{p_{C^{12}H_4}}{p_{C^{13}H_4}} = 0{,}00396 + \frac{0{,}6686}{T};$$

$$\ln \frac{p_{O_2^{16}}}{p_{O_2^{18}}} = \frac{0{,}849}{T} - 0{,}000451.$$

2. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что метан яв- яется одним из удобных веществ для концентрирования изотопа C^{13}. Моле- улярный кислород вряд ли может быть использован для концентриро- ания изотопа O^{18} методом фракционной разгонки.

Горьковский государственный университет Институт химии

Поступила 28. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, Химия изотопов, Москва, 1952, стр. 75.
2. F. A. Lindeman, Phil. Mag., 38, 173 (1919).
3. W. H. Keesom, van Dijk, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 34, 42 (1931).
4. H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, Phys. Rev., 39, 164, 1931.
5. H. C. Urey, F. C. Brickwedde, C. M. Murphy, Phys. Rev., 40, 1, 1932.
6. R. Klar, A. Kraus., Naturwiss., 22, 119, 1934.
7. D. F. Stedman, Canad. Journ. Research., 13, 114, 1935.
8. Н. Н. Туницкий, М. В. Тихомиров, Отчет по теме «Постройка и испытание масс-спектрометра» за 1949 г., Физико-химический институт им Л. Я. Карпова.
9. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, ДАН, 86, 909, 1952.
10. G. T. Armstrong, F. G. Brickwedde, R. B. Scott, Journ. Chem. Phys., 21, 1297, 1953.
11. В. Г. Фастовский, Метан, Изд-во нефт. и горно-топливн. лит., 1947, стр. 20.
12. Справочник по разделению газовых смесей, Под ред. Гальперина, ГОНТИ, 1953, стр. 31.
13. W. Groth, H. Ihle, A. Murrenholf, Z. Naturforsch., 9, 805, 1954.
14. T. F. Johns, H. Kronberger, H. London, Mass Spectrometry, London, 1952, стр. 141.
15. F. Baerstschi, W. Kuhn, H. Kuhn, Nature, 171, 1018, 1953.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В СРЕДЕ ЖИДКОГО БРОМИСТОГО ДЕЙТЕРИЯ

В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн

Для характеристики и сравнения реакционной способности органических веществ при реакциях типа электрофильного замещения нами была проведена серия работ, посвященных исследованию водородного обмена в среде жидкого бромистого дейтерия ([1,2], а также последующие статьи).

В настоящей работе описаны способ получения и изотопного анализа бромистого дейтерия, а также методика опытов по изотопному обмену водорода с названным растворителем.

Бромистый дейтерий синтезировали из элементов [3]. Установка для синтеза DBr и приготовления растворов в нем изображена на рис. 1. Дейтерий получали электролизом ~100%-ной тяжелой воды в электролизере *4* и собирали в металлическом газометре *5* емкостью 60 *л*. Электролизер отдельно изображен на рис. 2. Его конструкция позволяет работать с малыми количествами электролита при высоких плотностях тока. Возможность циркуляции электролита устраняет поляризацию электродов и обеспечивает стабильность работы электролизера; охлаждение газов уменьшает унос тяжелой воды (в виде паров) с газами. Охлаждение электролита при циркуляции дает возможность регулировать температуру электролита в электролизере.

В случае необходимости дейтерий смешивали в газометре с баллонным водородом до требуемого изотопного состава. Для определения последнего осушали отдельные порции газа из газометра, пропуская их через ловушку *3* (рис. 1), охлаждаемую жидким воздухом, и сжигали в трубке *2*, наполненной окисью меди, при 500—550° С. Предварительно прибор для сожжения водорода продували сухим азотом. Образующуюся воду собирали в приемнике *1* и после очистки определяли в ней концентрацию дейтерия с точностью 0,02—0,05 мол. %. Экспрессный способ очистки малых количеств воды (~0,1—0,2 *мл*), а также капельный метод изотопного анализа подробно описаны в монографии [4].

Для навесок веществ служили тонкостенные стеклянные ампулы (рис. 3). Шарик и средняя часть ампулы имели плоские поверхности, наличие которых облегчало ее раздавливание в момент начала опыта по изотопному обмену. После изготовления ампулы запаивали и испытывали под вакуумом. Ампулы, выдержавшие испытания, вскрывали, заполняли веществом и запаивали. Ампулу с навеской помещали в пробирку, к которой был припаян раструб шлифа для присоединения к установке по получению бромистого дейтерия, и делали перетяжку (рис. 4). При проведении опытов в пробирках, изображенных на рис. 4, *а* вещество начинает растворяться сразу же после раздавливания ампулы, т. е. до того, как растворитель успеет принять температуру термостата. Пробирки этого типа применялись при проведении длительных опытов. Преимущество пробирок, изображенных на рис. 4, *б*, состоит в том, что растворитель можно нагреть до температуры термостата и затем ввести в него вещество, перевернув пробирку, что позволяет с большой точностью зафиксировать начало реакции. При работе с такими пробирками шарики ампул делали более толстостенными с таким расчетом, чтобы при раздавливании корпуса ампулы шарик, заполненный веществом, оставался целым.

Перед началом работы эвакуировали правую часть установки до крана *12* (рис .1). При помощи паяльной горелки прогревали изготовленные из кварца ловушки и трубки, расположенные между кранами *12* и *16*, после чего заполняли установку чистым сухим азотом. Из колбы *10* передавливали некоторое количество брома в смеситель *11*. Предварительно бром был очищен перегонкой над пятиокисью фосфора. Для предохранения брома от попадания влаги служила ловушка, охлаждаемая жидким воздухом.

Струю водорода, обогащенного дейтерием, из газометра *5* пропускали через смеситель *11*. Для очистки от следов кислорода водород предварительно проходил через слой палладированного силикагеля *7*, нагретого до 400°С. Для осушки водорода служили трубки *8*, наполненные хлористым кальцием, твердой щелочью и пятиокисью

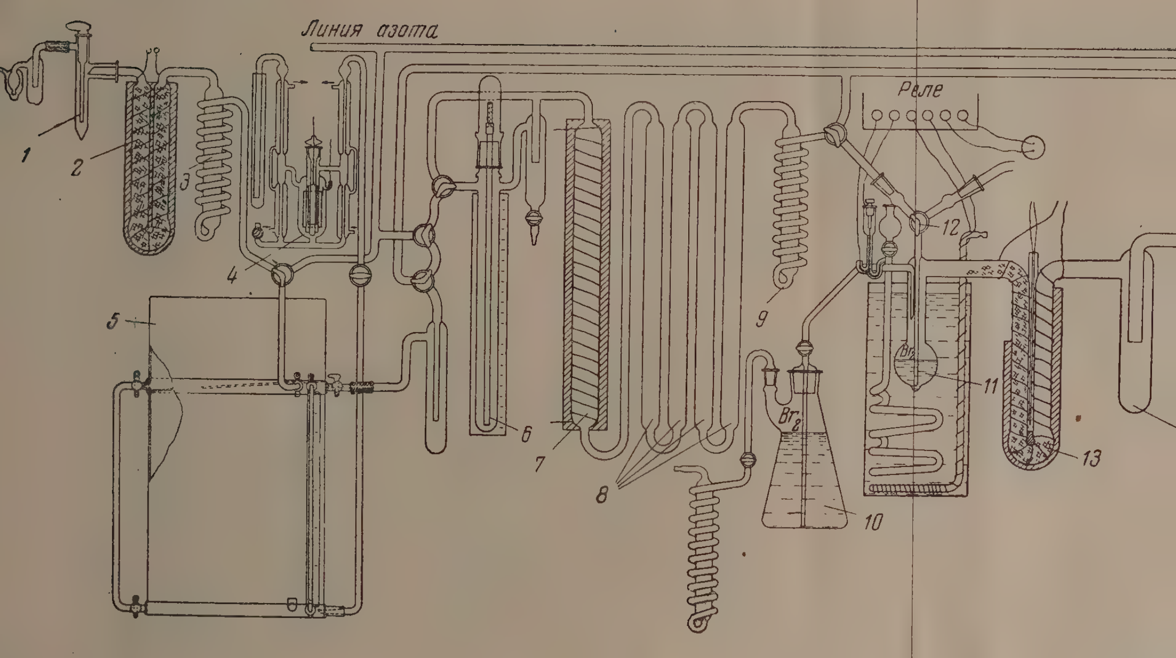
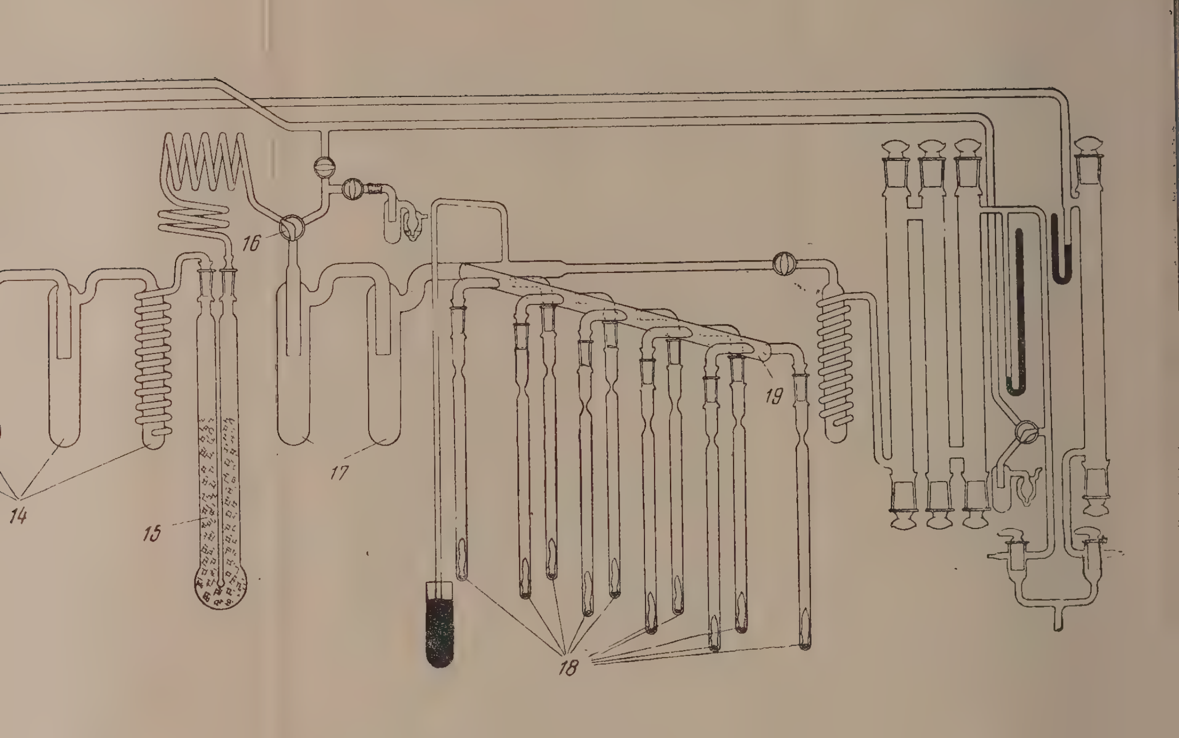


Рис. 1


14
15
16
17
18
19

фосфора, а также ловушка *9*, охлаждаемая жидким воздухом. Скорость поступления водорода регулировали при помощи реометра *6*. Образующаяся смесь водорода с бромом поступала в реакционную трубку *13*, в которой при 650°С синтезировался бромистый водород, обогащенный дейтерием (который условно будем называть бромистым дейтерием). Благодаря термостатированию смесителя (45±0,5° С) состав смеси водород — бром поддерживался постоянным. Небольшой избыток брома в смеси гарантировал полноту вступления водорода в реакцию, что было доказано специальными опытами. Поэтому принимали, что содержание дейтерия в HBr не отличалось от его содержания в газообразоном водороде.

Бромистый водород освобождали от брома вымораживанием в ловушках *14*, охлаждаемых смесью ацетона с углекислотой до — 65°С. Окончательная очистка бромистого дейтерия от следов брома достигалась пропусканием газа через слой гранулированной меди, помещенной в трубке *15*. Очищенный бромистый дейтерий конденсировали в ловушках *17*, охлаждаемых жидким воздухом. Вторая ловушка обеспечивала

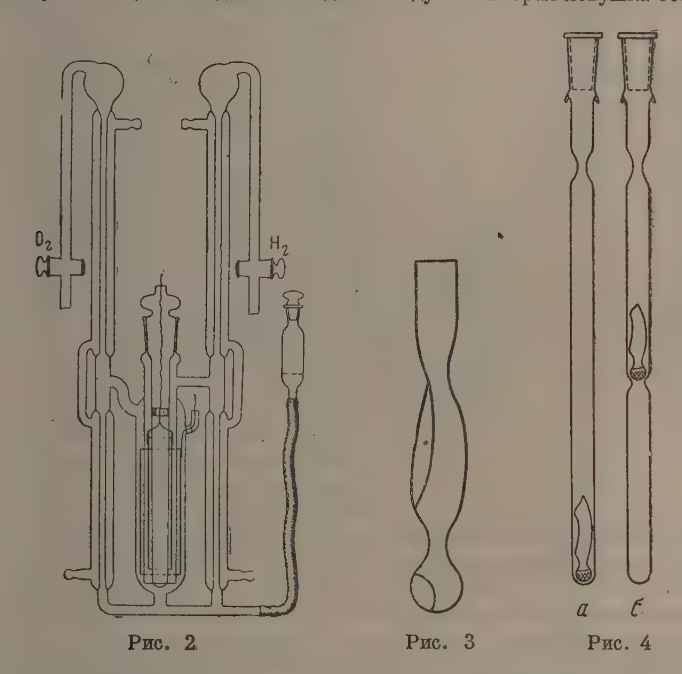


Рис. 2 Рис. 3 Рис. 4

полноту конденсации бромистого дейтерия и позволяла расплавлять бромистый дейтерий, собирающийся в виде рыхлого порошка, и вновь его замораживать, не прекращая синтеза, что, в свою очередь, давало возможность заполнить ловушки необходимым количеством DBr.

Эвакуировав правую часть установки до крана *16*, перегоняли бромистый дейтерий в пробирки *18*, присоединенные при помощи шлифов к гребенке *19*. Предварительно в пробирки помещали ампулки с навесками исследуемых веществ. Поскольку упругости пара DBr и HBr очень близки [5], мы пренебрегали изменением изотопного состава, обусловленным фракционированием при перегонке растворителя из ловушек в пробирки.

Краны и шлифы смазывали специальной смазкой, устойчивой к бромистому водороду, которую получали путем хлорирования воска. Эту смазку нагревали в высоком вакууме для удаления всех летучих примесей.

После заполнения пробирок бромистым дейтерием их охлаждали жидким воздухом, отпаивали в месте перетяжек и помещали в термостат. При нагревании бромистый дейтерий плавился, давлением его пара раздавливалась ампула с веществом, и последнее растворялось в жидком бромистом дейтерии*. Вес растворителя определяли по разности весов заполненной и пустой пробирок. Взвешивание пробирок, заполненных раствором, производили при температуре термостата.

Специфической особенностью методики является то, что при проведении опытов по обмену внутри запаянных стеклянных пробирок развивается давление порядка 20—30 *атм* и выше. Для того чтобы стеклянные пробирки выдержали повышенное

* Поскольку ампула не эвакуировалась, в систему попадало небольшое количество воздуха.

давление, их следует изготовлять из трубок без царапинок, свилей и пузырей. Мы пользовались трубками из иенского или молибденового стекла диаметром 12—18 *мм*, толщиной стенок 1,5 *мм*. В тех случаях, когда опыты проводили при температуре выше 35°С, пробирку с раствором помещали в толстостенную металлическую ампулу, в которую перед герметическим завинчиванием крышки насыпали твердую углекислоту. Количество углекислоты рассчитывали в соответствии со свободным пространством металлической ампулы. Противодавление, возникавшее при повышении температуры, приблизительно уравновешивало давление внутри стеклянной пробирки.

По истечении заданного времени пробирку извлекали из термостата, замораживали раствор в жидком воздухе и фиксировали время окончания опыта. Затем вскрывали пробирку с запаянного конца и испаряли растворитель при температуре его кипения: органическое вещество оставалось при этом в пробирке. После испарения растворителя откачивали пробирку с целью удаления следов бромистого дейтерия. В зависимости от температуры кипения вещества эту операцию проводили при комнатной температуре или при —40—50°С. Для отделения исследуемого вещества от осколков ампулы и от осмолившейся его части, поступали следующим образом. Верхнюю часть пробирки оттягивали в виде тонкой трубки и загибали ее под углом. Из пробирки откачивали воздух через эту трубку и перепаивали последнюю. Оттянутый конец трубки помещали в охладительную смесь и в случае необходимости нагревали пробирку. При этом вещество полностью перегонялось в трубку. Далее его тщательно очищали, проверяли константы (т. пл., т. кип. и показатель преломления), сжигали в токе кислорода и при помощи капельного метода определяли содержание дейтерия в воде от сожжения [4].

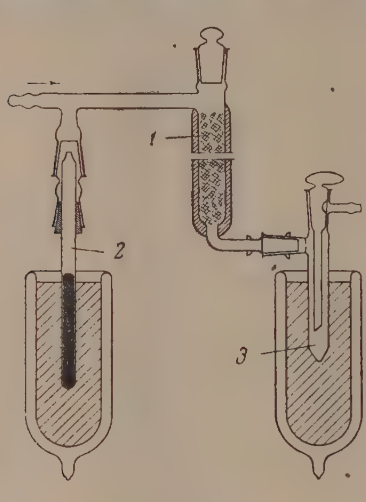


Рис. 5

Таким образом в результате опыта по обмену нам были известны изотопный состав растворителя до начала опыта (C_p^0) и содержание дейтерия в воде от сожжения вещества после окончания опыта ($C_в$), а также навески растворителя (P_p) и растворенного вещества ($P_в$). При помощи уравнения материального баланса по дейтерию, исходя из этих данных, можно вычислить содержание дейтерия в растворителе в момент окончания опыта по обмену (C_p), а также соответствующую величину, отвечающую равновесию обменной реакции (C'_p) (при условии, если известен α_1 коэффициент распределения дейтерия между веществом и HBr). Зная все эти величины, можно установить число (n) атомов водорода, вступивших в обмен в условиях опыта. Способы расчета результатов опытов по обмену и соответствующие формулы будут изложены в следующей работе.

Мы имели также возможность непосредственно определять концентрацию дейтерия в растворителе. Соответствующая установка изображена на рис. 5. Предварительно установку продували сухим азотом, после чего присоединяли к ней, как это показано на рис. 5, вскрытую пробирку *2* с бромистым дейтерием и в токе азота испаряли небольшое количество DBr. Скорость испарения регулировали глубиной погружения пробирки *2* в охладительную смесь (—78°С). Проходя через колонку *1* с окисью меди, нагретую до 450° С, бромистый дейтерий окислялся, образуя воду, которую собирали в приемнике *3*, охлаждаемом до —78°С. Последовательно заменяя приемник *3* и испаряя новые порции растворителя, получали несколько параллельных проб воды. Данные о содержании дейтерия (C_p) в образцах DBr, в пределах ошибок опыта, совпадали с величинами, полученными в результате изотопного анализа газообразного водорода (образцы исходного DBr), а также с величинами, вычисленными по уравнению материального баланса (образцы DBr после окончания опытов по обмену).

ВЫВОДЫ

Описаны установки для получения изотопного анализа бромистого дейтерия, а также методика проведения опытов по изотопному обмену водорода между органическими веществами и жидким бромистым дейтерием.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
22. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

А. И. Шатенштейн и Я. М. Варшавский, ДАН, 85, 157, 1952.
В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн, ДАН, 91, 577, 1953.
C. L. Wilson, A. W. Wyley, Journ. Chem. Soc. (L), 596, 1941.
А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, Н. М. Дыхно, Е. Н. Звягинцева, Е. А. Израилевич, В. Р. Калиначенко и Е. А. Яковлева, Изотопный анализ воды, Изд-во АН СССР, 1954.
J. R. Bates, J. O. Halford, L. C. Anderson, Journ Chem. Phys., 3, 531, 1935.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ ФОТОРЕЛЕ ДЛЯ ТЕРМОСТАТА

Н. Г. Алексеев и В. А. Прохоров

Для автоматического регулирования температуры в термостате часто применяется схема, содержащая зеркальный гальванометр, подключенный к термопаре или мосту из сопротивлений. При понижении контролируемой температуры зеркало гальванометра поворачивается, и луч света попадает на фотоэлемент, что вызывает включение нагревателя. Недостатком подобной схемы является то, что при резком изменении температуры или при большой тепловой инерции системы световой зайчик может «проскакивать» фотоэлемент. При этом каждый раз регулирование нарушается.

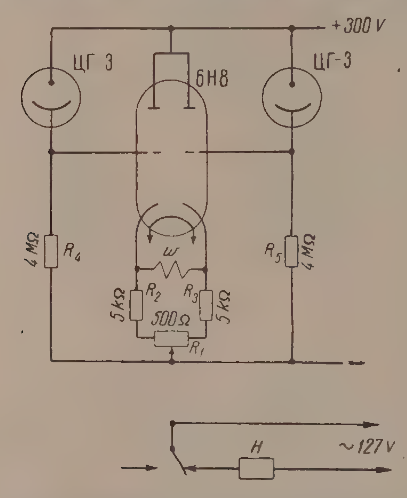


Рис. 1. Дифференциальное фотореле на двойном триоде 6Н8 и поляризованном реле РП-4

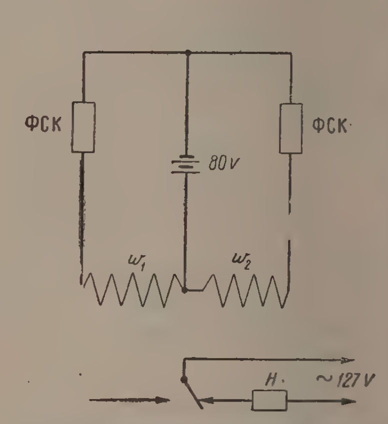


Рис. 2. Дифференциальное фотореле на фотосопротивлениях ФСК и поляризованном реле РП 4

Для восстановления работы схемы необходимо устанавливать номинальную температуру ручной регулировкой Ниже приводится простая схема, свободная от этого недостатка.

За основу взята схема дифференциального фотореле, описанная К. В. Чмутовым и В. Т. Авгулем [1]. Схема (рис. 1) содержит два фотоэлемента типа ЦГ-3. Последовательно с ними включены нагрузочные сопротивления R_4 и R_5, напряжение от которых попадает на управляющие сетки катодных повторителей, выполненных на двух триодах лампы 6Н8. Потенциометром R_1 производится балансировка схемы. Между катодными нагрузками триодов R_2 и R_3 включена обмотка W поляризованного реле типа РП-4. Сопротивление обмотки реле 4500 Ω.

При одинаковой освещенности фотоэлементов напряжение на управляющих сетках лампы одинаково, на катодных нагрузках триодов падает одинаковое напряжение и разности потенциалов на обмотке реле нет.

При избыточном освещении одного из фотоэлементов, напряжение на катодной нагрузке соответствующего триода увеличивается, и через реле начинает протекать ток.

Если сильнее осветить другой фотоэлемент, направление тока в обмотке реле изменится. В соответствии с направлением тока якорь поляризованного реле перебрасывается к правому или левому контакту и включает или выключает ток в нагревателе H.

Будучи поляризованным, реле удерживает якорь в занятом положении и после того, как ток в обмотке реле прекратится. При повороте зеркала на большой угол

айчик может уйти за пределы фотоэлемента, однако работа схемы не нарушится, выравнивание температуры произойдет автоматически.

Применение дифференциальной схемы делает работу фотореле устойчивой и почти з зависящей от общей освещенности помещения.

Конструктивное оформление фотореле может быть любым. Проще всего поместить отоэлементы в коробку, разделенную на два отсека. Для защиты от рассеянного зета на входе светового луча в каждом отсеке устанавливается направляющая труба диаметром 1—2 *см* и длиной 15—20 *см*. Расстояние между краями трубки должно ыть небольшим и не превышать диаметра светового пятна, края которого должны ыть резкими.

Если для регулирования температуры используются мощные нагреватели, контакты еле РП-4 включаются в первичную цепь более мощного реле, например реле МКУ-48, контактами последнего включается нагреватель.

Еще более простое дифференциальное фотореле может быть изготовлено при наичии фотосопротивлений. В схему фотореле, приведенную на рис. 2, входят два серисто-кадмиевых фотосопротивления ФСК-1 или ФС-К2, поляризованное реле РП-4 двумя обмотками сопротивлением 4500 Ω каждая и источник электропитания — бакарея БАС-80. Концы обмоток реле подключаются таким образом, что при прохождеии тока через одну обмотку якорь реле перебрасывается влево, при прохождении ока через другую обмотку — вправо. Темновой ток фотосопротивлений менее 10^{-6} А. огда на одно из фотосопротивлений попадает зайчик от зеркала гальванометра, ток соответствующей обмотке реле достигает 1 mA, и якорь реле перебрасывается.

Конструктивное оформление фотореле аналогично описанному выше.

Поступила
2.III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. К. В. Чмутов и В. Т. Авгуль, Заводская лаборатория, № 1, 107, 1954.

ДИСКУССИЯ

О ХИМИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ТУГОПЛАВКИХ СТЕКОЛ

Р. Л. Мюллер

В работе рассматриваются валентно-ионные химические структурные образования, а не пространственные кристаллические построения. Модификации окиси кремния, обладая различными геометрическими формами (включая сюда наряду с кристаллическими также и аморфную стеклообразную), имеют тождественную химическую структуру. Аналогично анортит и стеклообразная его модификация имеют неизменное химическое строение. В подобных случаях величина теплоемкости свидетельствует о сохранении числа валентных связей и, следовательно, о тождественности химического строения, которое может отличаться лишь изомерными формами [1].

В таких простейших случаях можно легко говорить о химическом соединении стекла и выражать его в виде простейшей условно-молекулярной (а лучше, структурно-полимерной) формулы, не забывая об отсутствии в тугоплавких стеклах молекулярных образований.

Значительная роль химической природы в стеклообразовании не подлежит сомнению [2]. Вместе с тем, однако, не следует упускать также из виду, что сложные по составу стекла представляют собой переохлажденные растворы непрерывно-переменного состава в неравновесном состоянии и поэтому принципиально отличаются от тела такого же химического состава в равновесном кристаллическом состоянии.

Условия отсутствия равновесия являются благоприятными для существования целого ряда различных промежуточных химических образований, разрушающихся при кристаллизации.

Еще Д. И. Менделеевым указывалось на то, что «стекло, как аморфное вещество, представляет пример прямого перехода от жидкого (сплавленного) состояния в твердое, но тому же составу отвечает и кристаллическое соединение, по существу отличающееся как особое видоизменение (фаза)». Для стекла, подчеркивал Д. И. Менделеев, «нельзя дать какой-либо определенной формулы, потому что оно есть некристаллизующийся сплав (твердый раствор) кремнеземистых соединений; но подобный сплав может образоваться только при известных предельных отношениях между входящими окислами» [3]. На одновременное образование в стекле нескольких химических соединений указывают исследования Л. М. Демкиной некоторых свойств стекол простых систем. О том же свидетельствует отмечаемый В. А. Иоффе широкий набор энергий активации слабо связанных ионов, устанавливаемый при исследовании диэлектрических потерь в силикатных стеклах [4]. В этом и заключается трудность установления химических соединений в технических многокомпонентных стеклах, даже при непосредственном изучении у них кривых зависимостей свойство — состав.

Большое внимание при исследовании стекол уделяется изучению диаграмм состояния соответствующих химических систем. Здесь привлекаются методы физико-химического анализа, общая теория которого была разработана Н. С. Курнаковым. Как известно, физико-химический анализ заключается в количественном изучении свойств равновесных систем, образованных двумя и большим числом компонентов. Частным случаем является изучение кривых плавкости. Физико-химический анализ дал блестящие результаты при систематических исследованиях металлических сплавов, органических соединений, соляных равновесий при испарении морской воды, горных пород и различных минеральных систем. Этот метод оказался также весьма плодотворным при исследовании силикатных, боратных и им подобных стеклообразующих систем. Обширные исследования в области силикатных систем принадлежат акад. Н. С. Курнакову и его ученикам.

Большое внимание химическому составу стекол было уделено акад. И. В. Гребенщиковым и его школой в исключительно ценных исследованиях, посвященных изучению различных физических свойств стеклообразующих систем. Полученные при таких исследованиях диаграммы плавкости дали серьезные результаты по установлению пределов кристаллизации, важных в практике стекольного производства. Эти данные указывают на природу кристаллизующихся веществ в различных технологических материалах. Они же установили химические соединения, которые устойчивы в опре-

ленных интервалах температур в кристаллическом состоянии. Все это позволило личественно выяснить наиболее оптимальные условия получения устойчивых екол.

Но наряду с практическим использованием диаграмм состояния были сделаны кже попытки теоретического установления при их помощи молекулярного строения екла. Были высказаны утверждения, что из расплавленного стекла кристаллизу-тся только такие химические соединения, которые уже существуют в расплаве.

Вовсе не обязательно, чтобы из жидкой фазы выделялась в первую очередь кри-аллическая фаза с наименьшей свободной энергией, термодинамически наиболее тойчивая при данных температурах и давлении. Скорее всего, сперва будет образо-ваться соединение, структурно наиболее близкое к существующему в жидкости. наче говоря, наиболее устойчивая кристаллическая модификация, отмечаемая равно-сной диаграммой состояния, не должна обязательно соответствовать существую-ему в жидкости соединению. Не подлежит сомнению серьезная роль энергии активации и кристаллизации жидкости. В случае сложно-компонентных систем кристаллизация жет сопровождаться химическими процессами с перераспределением частиц и хими-ских связей. Энергии активации будут наименьшими при определенном ступенчатом де структурно-химических изменений. Поэтому, скорее, можно ожидать, что в сплаве существуют химические структуры, близкие по строению к первому кристал-зующемуся веществу. Простейшим примером может служить явление нарушения рядка перехода при нагревании α-кварц → α-тридимит→α-кристобалит, требуемого рмодинамическими условиями устойчивости. Как известно, α-кварц непосредственно реходит в α-кристобалит (1000—1250° С) с последующим уже образованием α-триди-та, в условиях получения метакристобалита, установленного Д. С. Белянкиным Н. Г. Кознаковой [5]. С кристаллохимической точки зрения, возникновение мета-истобалита может быть объяснено значительно большим сходством решеток кварца кристобалита, нежели кварца и тридимита. В последнем случае переход связан поворотом тетраэдров окиси кремния, требующим, повидимому, переключения ва-нтных связей; это последнее должно предопределять повышенную энергию акти-ции.

Но говоря вполне строго, основываясь лишь на данных кристаллизации расплава, т возможности делать достаточно определенные заключения о структуре жидкой зы. Твердая кристаллическая фаза не характеризует обязательно жидкой фазы отношении существования в последней химических соединений. Химические соеди-ния, кристаллизующиеся в данных условиях, являются устойчивыми соединениями твердой фазе и могут вовсе отсутствовать при этом в жидкой фазе.

Общеизвестно, что выбрасывание α- и β-частиц при радиоактивном распаде не жет служить достаточным доводом в пользу того, что гелиевые частицы и электроны ходятся в ядрах в качестве составных частей. Наоборот, ряд данных говорит о том, о эти частицы образуются лишь в момент самого распада ядра [6]. Получение в паро-разной фазе молекул кремнезема не противоречит отсутствию молекулярного строе-я двуокиси кремния даже при температуре кипения [7]. Кристаллизация из раствора зводного хлористого натрия отнюдь не свидетельствует об отсутствии гидратации нов натрия и хлора в жидкой фазе. То обстоятельство, что из расплавов борных сте-л не выкристаллизовывается борный ангидрид, не позволяет думать об отсутствии стеклах структурных элементов $BO_{3/2}$. Обратно, заключение о природе связей кристалле не может быть сделано на основании определения характера продуктов, зникающих при разрушении его решетки. Суждение о строении и химических свя-х в кристалле нельзя делать на основании данных природы расплава [8].

Следует еще добавить, что накопленный экспериментальный материал по выделению исталлических фаз из стеклообразных расплавов (в частности, борнокислых) стра-ет нередко противоречивыми утверждениями различных авторов. Кристаллизация го или другого соединения сопряжена, повидимому, с необходимостью соблюдения всегда легко фиксируемых тонких методических приемов [7].

Таким образом диаграммы состояния, давая очень много сведений относительно тимальных интервалов состава для получения наиболее стойких стекол, не могут да-ть достаточно строго обоснованной реальной картины состава и строения вещества жидком и в соответствующем последнему переохлажденном стеклообразном со-янии.

В противоположность косвенным суждениям о строении стекла по данным строе-я выкристаллизовываемых фаз, изучение зависимости физических свойств от хи-ческого состава непосредственно стеклообразной фазы является реальным для тановления структуры последней.

Метод установления функциональной зависимости физических свойств от соста-вещества и выявления особых точек, соответствующих определенным химическим единениям, был впервые применен Д. И. Менделеевым в 1877 г. при изучении им дных растворов по удельному весу. Теоретическое обоснование и экспериментально-тодическая разработка физико-химического анализа были даны Н. С. Курнаковым С. Ф. Жемчужным.

При изучении стеклообразного состояния наибольший интерес представляет тановление постоянства сингулярных и дальтоновских точек на кривых свойство — став при изменении факторов равновесия системы — температуры и давления.

К сожалению, именно здесь является неясным вопрос, в какой мере это условие в принципе приложимо к неравновесным стеклообразным системам.

Для правильного подхода к вопросу о химическом строении стекла следует помнить всегда, что каждая стеклообразная неравновесная фаза представляет собой одно из промежуточных состояний при переходе вещества из жидкого в кристаллическое состояние.

Допуская, что после расплавления шихты и тщательного перемешивания достигнуто было равновесное жидкое состояние (учитывая высокую вязкость, можно и в этом не быть уверенным), все последующие операции связаны с режимом охлаждения расплава во времени. В результате получается стабилизированная стеклообразная фаза, строение которой может отвечать целому спектру промежуточных состояний от жидкого до кристаллического включительно. Чем больше в расплаве будет стеклообразующих компонентов типа борного ангидрида и кремнезема и чем быстрее произойдет охлаждение, тем ближе окажется строение стабилизированного стекла к строению жидкого расплава. Повышенное содержание основных ионогенных окислов в расплаве и более медленное охлаждение предопределяют сближение строения стекла со строением кристаллических фаз.

Поэтому принципиально ошибочным является отрицание возможности случаев, когда на кривых физико-химических свойств стекол сингулярные и особые точки отражают реальные химические соединения, вскрываемые диаграммами состояния. Морей и другие исследователи, придерживающиеся такой ошибочной точки зрения, не учитывают случаев сближения стеклообразного состояния с кристаллическим, а также случаев наличия тождественных химических соединений у кристаллических и стеклообразных состояний.

Подобного рода соответствие изменений свойств у стеклообразных систем с диаграммами состояния были неоднократно отмечены [9]. При этом не следует, понятно, исключать также возможность существования стеклообразных состояний веществ, весьма близких к жидкому и несходных с кристаллическим.

В. И. Данилов в свое время отметил, что близость структур твердого и жидкого состояния должна способствовать легкости кристаллизации и затруднять переохлаждение. Легкость же переохлаждения должна быть связана с различием таких структур и с необходимостью перестройки в процессе кристаллизации. Этой же точки зрения придерживаются Э. Е. Вайнштейн и Е. А. Порай-Кошиц [10, 11]. В этом отношении трудно согласиться с утверждением К. А. Кракау об отсутствии принципиального различия жидкого состояния у стеклообразующих веществ и у других систем, не застывающих в виде стекол [12]

Уже не раз отмечалось, что проявление связи между диаграммой состояния и свойствами той же системы в стеклообразном состоянии наблюдается не во всех случаях и чаще при определенных температурных условиях эксперимента [11, 12]. Иногда лишь при снижении температуры выявляются более четко особые точки, отвечающие соединениям на диаграмме состояния (см., например, вязкость у боратных систем по данным В. Воларовича и Д. Толстого [11]). Возможно что здесь играет известную роль приближение к кристаллическому состоянию в процессе медленного охлаждения изучаемой стеклообразной системы. Согласно данным К. Г. Куманина у натрий — барий — силикатной системы в 15% случаев на кривых свойств не получаются изломы в пограничных областях диаграммы состояния [13].

До сих пор не было еще сделано систематического критического анализа обширного экспериментального материала по рассматриваемому вопросу с точки зрения выявления условий совпадения и несовпадения особых точек на кривых свойств с данными диаграмм состояния. Такой анализ способствовал бы выяснению реальной картины многообразных особенностей переходного стеклообразного состояния.

При изучении химического строения стекла путем физико-химического анализа кривых свойство — состав, наиболее плодотворным автору представляется метод, основанный на представлении о действии в стеклах различных по характеру химических связей, обуславливающих дифференциацию в них составных частей: ионогенной полярной — относительно легко кристаллирующейся, и атомно-валентной — консервативной, склонной к переохлаждению и стеклообразованию [14]. В основу структурного построения стекла, таким образом, кладутся структурно-химические элементы, соотношение которых в исследуемой системе обуславливает ход кривой исследуемого свойства.

В качестве иллюстрации рассмотрим следующий пример.

И. Г. Мельниковой, К. С. Евстропьевым и А. Н. Кузнецовым была тщательно исследована электропроводность стекол системы $PbO—B_2O_3$ [15]. Изотермы логарифма электропроводности дали вполне определенно резко выраженный и многократно проверенный скачок электропроводности в точке, отвечающей составу $PbO \cdot B_2O_3$. Такого соединения диаграмма состояния не дает, и представлялось затруднительным объяснение природы этого резкого скачка электропроводности. Диаграмма состояния дает соединения: $PbO \cdot 2B_2O_3$, $5PbO \cdot 4B_2O_3$ и $2Pb \cdot B_2O_3$. Весьма затруднительно установить наличие у изотерм электропроводности особых точек, соответствующих соединениям диаграммы состояния.

Что же касается необъяснимого с точки зрения диаграммы состояния скачка при

ЬО·B_2O_3, то он может быть понят в свете предлагаемого здесь анализа под углом зре-ия существующих в стекле структурных элементов.

Триагонально валентные структурные элементы окиси бора при взаимодействии

```
          /   \
         O     O
        /       \
 — O — B         B — O —        (1)
        \       /
         O     O
          \   /
```

окисью свинца переходят в тетраэдрически валентные и одновременно полярные руктурные элементы [1], [14]

```
        |          |
        O   Pb++   O
        |          |
 — O — B⁻ — O — B⁻ — O —        (2)
        |          |
        O          O
        |          |
```

После того как все структурные элементы окиси бора прореагируют и превра-ятся в структуры (2), получается стекло, по составу отвечающее формуле $PbO \cdot B_2O_3$. альнейшее добавление окиси свинца начинает резко менять структуру стекла. Не-рерывная сетка валентных связей начинает рваться с образованием ионно-квадру-ольных связей вида:

```
                          |
                          O
        |                 |
        O     Pb++  O⁻ — B⁻ — O —
        |                 |                (3)
 — O — B⁻ — O⁻    Pb++    O
        |                 |
        O
        |
```

Вместо нарастающей плотности валентных связей в первой области (1—2) сте-ол состава $B_2O_3 \rightarrow PbO \cdot B_2O_3$ отмечается падение плотности связующих валентных имических связей и нарастание плотности ионно-квадрупольных связей — во вто-ой области (2—3) составов стекол: $PbO \cdot B_2O_3 \rightarrow 2PbO \cdot B_2O_3$.

Вследствие усиленного перекрывания электростатических полей во второй об-асти энергия выхода ионов свинца должна быть ниже, чем в первой области составов 6]. Действительно, согласно данным И. Г. Мельниковой, К. С. Евстропьева и . Я. Кузнецова [15] в первой области температурный коэффициент электропровод-ости дает для энергии выхода катиона 70—80 *ккал/моль*, а во второй только 50—60 *ал/моль*. При этом в точке перехода ($PbO \cdot B_2O_3$) неполярные неионогенные структур-ие элементы ($BO_{3/2}$) заменяются высокополярными ионогенными ($B^-O_{3/2}O^-$) Pb^{++}. полне очевидно, что на границе указанных двух областей должен наблюдаться езкий скачок электропроводности и притом в сторону возрастания при переходе от рвой ко второй области составов.

Проверкой реального существования структурных элементов у рассмотренных рносвинцовых стекол могли бы послужить измерения теплоемкостей при комнатной мпературе у стекол составов, данных в воспроизводимой здесь таблице (ср. [1]).

Химический состав стекла	Химическая структура	N	P	c_M	c_A
$2B_2O_3 \cdot PbO$	$2(BO_{3/2}) \cdot 2(B^-O_{4/2}) \cdot Pb^{++}$	12	14	46,2	3,85
$B_2O_3 \cdot PbO$	$2(B^-O_{4/2}) \cdot Pb^{++}$	7	8	27,3	3,90
$B_2O_3 \cdot 2PbO$	$2(B^-O_{3/2}O^-) \cdot 2Pb^{++}$	9	8	39,9	4,43

Последняя содержит расчетные данные молярных и средних атомных теплоем-остей. Средняя атомная теплоемкость в первой области составов (1—2) должна мало еняться и быть близкой к 3,9 *кал/град г-атом*; во второй области (2—3) атомная теп-оемкость должна возрасти до 4,4 *кал/градг-атом* [1].

В заключение можно сказать, что сложные по составу стекла представляют собо переохлажденные растворы непрерывно переменного состава в неравновесном состоя нии и принципиально отличаются от того же по химическому составу тела в равновесном кристаллическом состоянии.

Каждая стеклообразная неравновесная фаза представляет собой одно из проме жуточных состояний при переходе вещества из жидкого в кристаллическое состояние Чем больше в расплаве стеклообразующего компонента типа окисей бора и кремния и чем быстрее происходит охлаждение, тем ближе получается строение стабилизи рованного стекла к строению жидкого расплава. У такого стекла повышена вероятност существования химических структур, отличных от химических соединений, даваемы диаграммами состояния. Повышенное содержание в стеклообразном расплаве основны ионогенных окислов и более медленное охлаждение предопределяет сближение строе ния стекла со строением соответствующих кристаллических фаз. В таких стекла повышена вероятность существования химических соединений, отображаемых ди аграммами состояний.

При изучении стеклообразных систем методом получения экспериментальны кривых свойство — состав рекомендуется последний рассматривать под углом зрени существующих в стекле валентно-атомных неполярных и полярных структурны элементов. Плодотворность такого метода анализа показана на примере борносвинцо вых стекол.

Кемеровский горный институт

Поступила 25. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Л. Мюллер, Журн. физ. химии, 28, 1193, 1954.
2. Р. Л. Мюллер, Журн. физ. химии, 28, 1831, 1954.
3. Д. И. Менделеев, Основы химии, 13-ое издание, Госхимиздат, М.—Л. 1947, стр. 464—465.
4. Тезисы докладов и выступлений на Совещании по теории строения стекла, Л., 1953
5. А. И. Августинник, Физическая химия силикатов, М.—Л., 1947, стр. 169—175.
6. Я. И. Френкель, Принципы теории атомных ядер, Изд.-во АНСССР, М.—Л 1955, стр. 141.
7. Р. Л. Мюллер, Стеклообразное состояние и электрохимия стекла, Доктор ская диссертация, ЛГУ, 1940.
8. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, Москва, ИИЛ, 1948, стр 79—80.
9. К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов, Химия кремния и физическа химия силикатов, ГИЗ по строительным материалам, Москва, 1950, стр. 56—57
10. В. И. Данилов, Sov. Phys., 12, 313, 1937; В. И. Данилов и Лева шевич, ЖЭТФ, 10, 814, 1940; Trans. Farad. Soc. Discuss., 33, 1937; Изв. АН СССР, сер. физич., 5, 1, 1941; Э. Е. Вайнштейн и Е. А. Порай-Кошиц Успехи химии, 12, 435, 1943.
11. Г. В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов, Москва 1951, стр. 543, 546—547.
12. Физико-химические свойства тройной системы окись натрия—окись свинца—крем незем, Сборник статей под редакц. акад. И. В. Гребенщикова, Изд-во АН СССР М.—Л., стр. 5.
13. К. Г. Куманин, Изв. АН СССР, сер. физич., 4, 600, 1940; Журн. прикл химии, 13, 478, 1940.
14. Р. Л. Мюллер, Журн. физ. химии, 28, 1962, 2178, 1954.
15. И. Г. Мельникова, К. С. Евстропьев и А. Я. Кузнецов Журн. физ. химии, 25, 1318, 1951.
16. Р. Л. Мюллер, Изв. АН СССР, сер. физич., 4, 607, 1940.

К ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. В. Горбачев

Природа явлений концентрационной поляризации для современной электрохимии остаточно ясна. Но удовлетворительных общих методов расчета концентрационной оляризации до последнего времени в литературе не имелось, да и в настоящее время опрос не является доработанным.

Появившаяся недавно статья В. Г. Левича [1] критикует метод расчета концентра-ионной поляризации, который предложен нами в 1950 г. [2]. Статья В. Г. Левича остроена по такому плану: дается изложение метода расчета концентрационной по-яризации, который В. Г. Левичем считается правильным и несомненным. Затем по-ученные выводы сопоставляются с выводами моей работы, и на этом основании дается ритика моего метода расчета.

В настоящей статье излагается основная идея метода, критикуемого В. Г. Ле-ичем, рассматривается тот метод решения задачи, который им считается правильным, затем анализируются критические замечания по адресу данного мною уравнения.

Основную идею предложенного нами [2] метода расчета концентрационной по-яризации проиллюстрируем на примере катодного процесса при электролизе в рас-воре простой соли. Обозначим через c_0 — исходную концентрацию раствора, а через — концентрацию на разных расстояниях x от катода в некоторый момент времени . Неравномерность в распределении концентрации c в толще электролита вызывает роцессы диффузии. Диффузия описывается 2-м уравнением Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad (1)$$

ешение диффузионного уравнения (1) можно представить в виде

$$c_0 - c = \frac{A}{\sqrt{4\pi D\tau}}\, e^{-x^2/4D\tau}. \qquad (2)$$

это уравнение входит постоянная интегрирования A. Физический смысл этой вели-ины можно пояснить следующим образом. Разность c_0—c представляет убыль концент-ации на расстоянии x от катода. Суммируя убыль вещества по всем расстояниям x 0 до ∞, получим общую убыль вещества в прикатодной зоне раствора в результате ектролиза:

$$\int_0^\infty (c_0 - c)\, dx = A\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{4\pi D\tau}} e^{-x^2/4D\tau}\, dx. \qquad (3)$$

Легко показать [2—4], что интеграл в правой части уравнения (3) равен 0,5. оэтому уравнение (3) можно переписать в таком виде

$$2\int_0^\infty (c_0 - c)\, dx = A. \qquad (4)$$

Таким образом постоянная A выражает общую убыль вещества в растворе, вы-ванную электролизом к моменту времени τ. Эту общую убыль вещества, вызванную ектролизом, можно рассчитать по закону Фарадея, с учетом явлений переноса по итторфу:

$$2\int_0^\infty (c_0 - c)\, dx = 2\frac{IU_A}{nF}\,\tau = A. \qquad (5)$$

одставляя полученное выражение для величины A в уравнение (2), получим

$$c_0 - c = \frac{IU_A}{nF\sqrt{\pi D}}\sqrt{\tau}\;\; e^{-x^2/4D\tau}. \qquad (6)$$

Так как согласно (5) величина A оказалась не константой, а функцией от времени , то уравнение (6) стало несводимым к закону Фика (1). Уравнение (6) совмещает

в себе свойства диффузионного уравнения с законом Фарадея — Гитторфа. Описываемое уравнением (6) явление концентрационной поляризации не сводится к чистой диффузии, а представляет сочетание диффузии с электролизом. Достоинством уравнения (6) является ясность физического смысла и учет двух сторон процесса электролиза: диффузии и явлений переноса по Фарадею и Гитторфу. Недостатком этого уравнения является то, что оно не имеет того строго математического обоснования, которое обычно достигается при применении теории дифференциальных уравнений с частными призводными.

Через два года после нашей работы [2] вышла книга В. Г. Левича [5], в которой большое внимание уделяется методам расчета концентрационной поляризации.

В этом отношении В. Г. Левич полностью следует традиционному изложению вопроса, восходящему к работе Коттреля 1903 г.), Мак-Жилеври, Райдила и получившему особое распространение благодаря известной книге Кольтгоффа и Лейтинена.

Владея соответствующим математическим аппаратом, В. Г. Левич для физически правильной постановки задачи мог бы учесть и использовать нашу работу, в которой новый математический метод не разработан, но смысл и характер рассматриваемого явления выражены с полной ясностью. Но В. Г. Левич не использовал данную в нашей работе постановку задачи. В результате получилось, что в расчетах В. Г. Левича математический аппарат теории параболических функций используется правильно, но постановка задачи электрохимически неправильна, а потому и выводы оказались неправильными, находящимися в противоречии с опытом электрохимии.

Следует отметить, что в математической литературе уравнение (1) обычно называется уравнением теплопроводности и решение этого уравнения излагается применительно к тем задачам, которые выдвигаются в теории теплопередачи. Разные типы решений определяются постановкой краевых условий. Начальные условия обычно задаются известным распределением вещества в растворе $c\,(x,\ \tau = 0) = \zeta\,(x)$. В случае электролиза в настоящее время имеет смысл рассматривать только случай исходного равномерного распределения вещества, т. е. $c\,(x,\ \tau = 0) = c_0$. Тип решения определяется характером краевого условия.

В курсах дифференциальных уравнений (см., например, [6]) излагаются три типа краевых условий:

$$c\,(x = 0,\ \tau) = \mu\,(\tau); \tag{7}$$

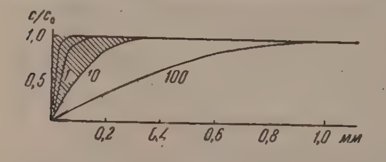
$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \nu\,(\tau); \tag{8}$$

в качестве краевого условия принимается, что на поверхности тела происходит теплообмен по формуле Ньютона

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \lambda\,[c\,(x = 0,\ \tau) - \theta\,(\tau)]\,. \tag{9}$$

Исходное дифференциальное уравнение (1) имеет второй порядок. При решении должны появиться две постоянных интегрирования. Определить значения этих постоянных можно из двух условий. Начальное условие в нашем случае дается, как указывалось, практически однозначно. Если задаться одним из краевых условий, решение будет вполне однозначным.

В. Г. Левич переносит простейшие варианты решения уравнения теплопроводности на процесс электролиза. Сначала он принимает, в соответствии с (7), в качестве исходного краевого условия, что концентрация электролита у поверхности электрода при любой силе тока (в том числе и при ничтожно малой силе тока) и через любой промежуток времени (в том числе и через ничтожный промежуток времени) равна нулю [см. [5] стр. 231, уравнение (47, 3)]. Итак, дано уравнение (1), дано начальное условие $c_{\tau=0} = c_0$, дано краевое условие $c_{x=0} = 0$; отсюда, казалось бы, решение получается однозначно. Однако в условия не введен закон Фарадея, а потому и решение приходит в противоречие с законом Фарадея.



Ошибочность полученного решения явилась следствием того, что в основу расчетов положено условие, которое для каждого электрохимика является, очевидно, неверным. Электрохимик знает, что падение концентрации электролита у электрода до нуля не является общей и характерной особенностью всех процессов электролиза. Такое падение в большей степени может характеризовать конец процесса электролиза и невозможность дальнейшего течения процесса. Поэтому нельзя принимать условие $c_{x=0} = 0$ в качестве исходного основания для общей теории концентрационной поляризации (нестационарный режим при неподвижном электролите).

В статье [7] я уже отмечал, что решение задачи о концентрационной поляризации, даваемое В. Г. Левичем, находится в противоречии с законом Фарадея. Это противоречие легче всего показать на рис. 2, на котором авторы книги [8], вслед за В. Г. Ле-

тчем, Кольтгоффом и Лейтиненом дают картину концентрационной поляризации ля разных моментов процесса электролиза (см. [8], стр. 87). Проводя интегрирование ак, чтобы получить величины областей, аналогичных заштрихованной зоне на рисун-е, получим таблицу*.

Расхождение между уравнением концентрационной поляризации В. Г. Левича и законом Фарадея

Продолжительность электролиза, секунды	Данные графика по уравнению В. Г. Левича	Должно быть по закону Фарадея
0,1	1	1
1	2,54	10
10	7,64	100
100	23,9	1000

Далее В. Г. Левич рассматривает, в соответствии с (8), второй вариант решения адачи о концентрационной поляризации. В этом втором варианте он принимает м. [5], стр. 236, уравнение (48,1)], что

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \text{const}. \tag{10}$$

У электрохимика такая постановка задачи вызывает большое беспокойство. олько в тех случаях, когда в растворе имеется огромный избыток постороннего лектролита, не участвующего в электродной реакции, перенос основного вещества оком практически ничтожен, и процесс получает чисто диффузионный характер. Эти словия применяются в практике полярографического анализа. Но для обычных роцессов электролиза реализация условия постоянства градиента концентрации $c/dx)_{x=0}$ = const, не является очевидной. Так, например, в книге [8], рассматривая естационарный режим концентрационной поляризации, авторы принимают

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi D}}\frac{1}{\sqrt{\tau}}. \tag{11}$$

десь принимается, что градиент концентрации у электрода не постоянен и с течением ремени τ постепенно неограниченно понижается. Неочевидность условия (10) со-етается с тем, что оно вызывает мысль о стационарности процесса. Если первая произ-одная dc/dx = const, тогда вторая производная

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial \tau} = 0. \tag{12}$$

* Планиметрирование выполнено Е. И. Грабовой. Ни в исходном уравнении (1), и в граничных условиях (7) закон Фарадея не учитывается. Естественно, что и в ешение он никак не входит. Искусственно, чисто формально избежать указанного таблице противоречия с законом Фарадея можно в том случае, если в дополне-ие к полученному решению ввести то или иное определение силы тока. В книгах ,8] это определение дается в форме $i = D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} nF$. Это определение в общем лучае является неверным, и только в частных условиях, имеющих интерес для олярографии, оно оказывается более или менее приемлемым, искажающим действи-ельное положение в малой степени. Произвольность введения указанного добавоч-ого условия, вводимого в форме определения силы тока, видна из того, что ка-ущееся устранение противоречия закону Фарадея может быть достигнуто путем ведения какого-либо другого выражения для силы тока, например $i = D^2\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} nF$ ли $i = D\frac{\partial \ln c}{\partial x} nF$, или $i = Dx^{-1}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} nF$ и т. д. Как всякое произвольное условие, вво-имое дополнительно к полученному решению, оно не будет содержаться в самом ре-ении или противоречить ему. Оно будет вводить подгоночное описание изменения илы тока во времени. Каждому из вариантов такой подгонки под закон Фарадея удет соответствовать произвольно задаваемый режим изменения силы тока во вре-ени. Отмечая бросающуюся в глаза произвольность указанного выражения для илы тока, мы в данной статье не останавливаемся на доказательстве его ошибоч-ости.

Это и является выражением стационарности процесса. Именно так и было воспринято некоторыми читателями введение В. Г. Левичем условия (10). В учебнике для студенческой молодежи [8] рассмотрение концентрационной поляризации было основано на расчете стационарной поляризации. На стр. 69 и 73 авторы для наглядности даже приводят рисунки приборов, на которых будто бы можно наблюдать физически невозможное явление стационарности при одномерной задаче. На заседании Московского общества испытателей природы 12 ноября 1953 г. по докладу А. Н. Фрумкина я уже обращал внимание на то, что стационарность в условиях одномерной задачи невозможна. Нельзя в учебнике базировать изложение задачи о концентрационной поляризации на рассмотрение стационарного процесса в условиях, при которых эта стационарность невозможна. В. Г. Левич в своей статье [1] (стр. 738) согласился с указанными моими критическими замечаниями и признал ошибочность постановки расчета концентрационной поляризации в условиях стационарности для одномерной задачи, даваемой в учебнике [8].

В своей статье [7] я уже отмечал недостаточную обоснованность условия (10), которое принимается В. Г. Левичем и вслед за ним М. Смутеком. В новой статье [1] В. Г. Левич сохраняет основной ход рассуждений прежним, принятым им в книге [5]. Но в этой статье В. Г. Левич дает более подробную и новую мотивировку условия (10). Поскольку эта мотивировка не отличается полной ясностью и осложнена рядом дополнительных замечаний, позволю себе изложить ее с максимальной краткостью, полностью применяя идеи В. Г. Левича.

Число ионов каждого сорта, проходящих через 1 $см^2$ за 1 сек., равно, согласно уравнению (3) статьи [1]:

$$j_1 = -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} - U_1 n_1 F c_1 E,$$
$$j_2 = -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} + U_2 n_2 F c_2 E. \quad (13)$$

Переходя от концентраций отдельных ионов c_1 и c_2, имеющих валентности n_1 и n_2, к концентрации электролита, c получим,

$$c = \frac{c_1}{n_2} = \frac{c_2}{n_1}; \quad c_1 = n_2 c; \quad c_2 = n_1 c;$$

$$j_1 = -n_2 D_1 \frac{\partial c}{\partial x} - U_1 n_1 n_2 F c E;$$
$$j_2 = -n_1 D_2 \frac{\partial c}{\partial x} + U_2 n_1 n_2 F c E; \quad (14)$$

$$\frac{j_1}{U_1} + \frac{j_2}{U_2} = -\left(\frac{n_2}{U_1} D_1 + \frac{n_1}{U_2} D_2\right) \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (15)$$

Сила тока I связана с j_1 и j_2 соотношением

$$I = j_1 n_1 F + j_2 n_2 F. \quad (16)$$

Но на катоде разряжаются только катионы, а анионы не разряжаются $j_2 = 0$

$$I = (j_1 n_1 F)_{x=0} = -U_1 n_1 F \left(\frac{n_2}{U_1} D_1 + \frac{n_1}{U_2} D_2\right) \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = a \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}. \quad (17)$$

Это и соответствует уравнению (20) статьи [1]. Полученное уравнение указывает, что сила тока пропорциональна градиенту концентрации у электрода. Поскольку, однако, это заключение в опыте электрохимии прямых и очевидных подтверждений не имеет, желательно выяснить картину для толщи электролита. В толще электролита должно иметь место общее выражение для силы тока (16). Из уравнений (16) и (14) получаем

$$I = -n_1 n_2 F (D_1 + D_2) \frac{\partial c}{\partial x} - n_1 n_2 F (U_1 n_1 - U_2 n_2) c E. \quad (18)$$

В этом уравнении при постоянной силе тока I второе слагаемое тоже постоянно [9]. Действительно, во втором слагаемом имеются только две переменных: концентрация электролита c и градиент потенциала $E = \partial\varphi/\partial x$. Но эти переменные не являются независимыми. Градиент потенциала определяется именно сопротивлением и, следовательно, концентрацией электролита. Сила тока I, сопротивление R и напряженность поля E связаны между собой законом Ома

$$IR = E. \quad (19)$$

В зоне перепада концентраций

$$E = E_{вн} + E_{стор}, \quad (20)$$

где $E_{вн}$ — означает напряжённость внешнего поля, а $E_{стор}$ обозначает напряженность стороннего поля, которое в данном случае соответствует градиенту диффузионного потенциала. Пренебрегая поправками на коэффициент электропроводности сильного электролита и относя к сечению проводника 1 *см*², получим

$$R = \frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{\mu c} 10^{-3};$$
$$I = Ec\mu \cdot 10^3, \tag{21}$$

где $\varkappa$—удельная и μ—молярная электропроводность. При I = const получим

$$Ec = \frac{I}{\mu} 10^{-3} = \text{const}. \tag{22}$$

Пренебрежение поправками на коэффициент электропроводности вполне допустимо, так как оно влечет за собой неточности значительно меньшие, чем положенное в основу всех расчетов предположение о постоянстве коэффициента диффузии (см., например, [10]).

Таким образом второе слагаемое в правой части уравнения (18) оказывается постоянным. В таком случае при I = const получаем, что при всех значениях x

$$-\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{I + n_1 n_2 F (U_1 n_1 - U_2 n_2) cE}{n_1 n_2 F (D_1 + D_2)} = \text{const}. \tag{23}$$

Если условия (10) и (17), вводимые В. Г. Левичем, являются для электрохимика, вообще говоря, неясными, то логически вытекающее из них положение (23) вполне ясно. Утверждение, что при электролизе с постоянной силой тока градиент концентрации во всей толще раствора постоянен, является с полной очевидностью ошибкой. Постоянство градиента концентрации соответствует или режиму стационарности, но тогда это противоречит постановке задачи, или нестационарности, но тогда соблюдение закона Фарадея требует равномерной убыли вещества во всех слоях раствора одновременно. Если бы на практике это существовало, тогда было бы невозможно измерять числа переноса по Гитторфу и Нернсту. Методика Нернста и Гитторфа [11] основана на том, что убыль концентрации происходит в приэлектродной зоне раствора, а не во всей толще электролита с одинаковой равномерностью.

В своей книге [5] В. Г. Левич условия (10) и (17) практически постулирует. В статье [1] это условие мотивировано. Но указанная мотивировка не доказывает справедливости этого условия, а облегчает доказательство его ошибочности.

Отметим также, что в статье [1] В. Г. Левич пишет, что ток на поверхности катода равен, по закону Фарадея,

$$I = a \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}.$$

Излишне останавливаться на этой попытке подкрепить неправильные условия (10) и (17) неосновательной ссылкой на закон Фарадея. Законы Фарадея ничего не говорят о градиенте концентрации у электрода.

Во избежание недоразумений подчеркнем, что наша критика данного В. Г. Левичем решения задачи о нестационарной концентрационной поляризации не касается хода расчетов. В. Г. Левич решает задачу, исходя из принятых им условий, вполне правильно, в полном соответствии с изложением у Кольтгоффа, Райдила и Коттреля, но принятые им условия с точки зрения опыта электрохимии оказываются ошибочными.

Изложив указанное решение задачи и считая его образцом правильного решения, В. Г. Левич обращается к критике данного мною в 1950 г. решения [2]. В этом решении В. Г. Левич видит два основных дефекта: 1) оно дает ток на поверхности электрода, тождественно равный нулю в любой момент времени $\tau \neq 0$. Этот странный упрек мотивируется тем, что если написать, согласно (10) и (17),

$$I = a \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0},$$

то из моего уравнения будет следовать, что $I = 0$. Но выше мы уже достаточно пояснили что уравнения (10) и (17) являются неверными. Поэтому это первое возражение сводится к утверждению о несовместимости моего решения с ошибочным условием В. Г. Левича. Мне кажется, что такая несовместимость могла бы предупредить В. Г. Левича об ошибочности принятого им условия и помогла бы ему правильно поставить и решить задачу. В. Г. Левич не использовал этой возможности, но критиковать мое решение на том основании, что оно несовместимо с ошибочным условием — просто странно.

Вторым основным недостатком моего решения В. Г. Левич считает то, что оно вообще не является решением уравнения диффузии. Позволю себе не отвечать на этот упрек, так как я уже достаточно подробно излагал [3, 4, 7], что электролиз нельзя сводить к чистой диффузии, и меня удивляет повторение В. Г. Левичем упрека, который можно один раз высказать по неосторожности, но не следует повторять после разъяс-

нения. Это столь же удивительно, как удивительно, что я будто бы не замечаю того, на что В. Г. Левич обратил мое внимание на конференции 1950 г.

Далее В. Г. Левич упрекает меня в том, что согласно моему уравнению сила тока зависит от времени. Задачу о концентрациионной поляризации при переменной силе тока я не рассматривал, и в полученном мною решении I постоянно. Упрекать меня в том, что I оказывается по моему уравнению функцией времени τ, так же неосновательно, как упрекнуть Менделеева и Клапейрона в том, что из их уравнения $PV = RT$ будто бы следует, что мировая постоянная $R = PV/T$ оказывается функцией давления или температуры.

В конце своей статьи [1] В. Г. Левич попутно критикует также мое уравнение, выражающее сочетание концентрационной и химической поляризации [12]. В этом уравнении сделана первая попытка обобщения и количественного выражения большого материала по изучению влияния температуры на процессы электролиза. В. Г. Левич пишет, что мое уравнение находится в противоречии с основами кинетической теории вещества, так как при $T = 0$ оно дает конечную скорость реакции, конечную величину тока в ячейке. Критикуемое В. Г. Левичем уравнение [см. [12], стр. 1306, уравнение (11)] имеет вид

$$I = \frac{2nFc_0}{U_A}\sqrt{\frac{\pi}{\tau}}\, Le^{-A_D/RT} \exp\left(-\frac{{}^3/_2\, A}{{}^3/_2 RT + nF\Delta E + N\left(\frac{dE}{dx}\right)^2(\alpha_i - \alpha_p) - N\frac{dE}{dx}\mu_p}\right).$$

Второй раз в печати это уравнение подвергается критике. Мой первый оппонент критиковал его таким образом: он выкинул из показателя моего уравнения два слагаемых и заявил, что после этого уравнение становится неверным. В. Г. Левич показатель в моем уравнении оставил неприкосновенным, а выкинул из моего уравнения два множителя $L \exp \frac{(A_D)}{RT}$ и заявил, что после этого мое уравнение становится неверным. Действительно, если из моего уравнения выкинуть эти множители, тогда при $T = 0$ величина I будет конечной. Но если его не выкидывать, тогда при $T = 0$ получим $I = 0$.

Можно ли такие приемы обсуждения называть научной критикой — я оставляю этот вопрос без обсуждения. Других соображений по поводу моего уравнения В. Г. Левич не приводит, если не считать его попутного повторного заявления, что мое уравнение для концентрационной поляризации ему не нравится.

В последнем разделе своей статьи [1] В. Г. Левич упрекает нас за то, что мы объясняем расхождение между вычисленными и измеренными значениями энергии активации отвердеванием жидкости в пристеночном слое, что прямо противоречит экспериментальным результатам современной гидродинамики.

Что подразумевает В. Г. Левич под отвердеванием жидкости,— трудно понять. Можно предполагать, что он имеет в виду некоторые соображения, которые в качестве предварительной гипотезы высказывались нами в работах [13, 14]. Эти предположения заключались в том, что расхождение между энергией активации электропроводности и энергией активации концентрационной поляризации связаны с особыми свойствами слоя Дерягина. Как известно, в ряде прямых экспериментальных исследований Б. В. Дерягин обнаружил и исследовал особые свойства слоя жидкости, примыкающего к твердой стенке. В дальнейшей работе [14] объяснение указанных явлений нами было найдено в другом направлении. Но ссылками на современную экспериментальную гидродинамику результаты и выводы Б. В. Дерягина нельзя ни отменить, ни опорочить.

Позволю себе сделать одно замечание по тексту статьи В. Г. Левича [1]. Данная дискуссионная статья по вопросу о концентрационной поляризации не является первой. В. Г. Левич демонстративно солидаризируется с моими оппонентами, хотя и признает у них наличие некоторых погрешностей. Я не могу повторить свою критику по адресу моих оппонентов, а потому прошу В. Г. Левича принять эту критику и по своему адресу в той степени, в какой он солидаризируется с неправильными выступлениями. В тексте своей статьи В. Г. Левич примерно десять раз говорит о моих ошибках.

Если стоять на точке зрения, что обсуждение проблемы сводится к пересказу теории, изложенной известным химиком-аналитиком Кольтгоффом, тогда дело будет сводиться или к правильному пересказу, или к ошибочному пересказу. Но я не ставил себе задачу пересказа своими словами взглядов, которые мне представляются неудачными по постановке проблемы. Десять раз повторяя по моему адресу слово «ошибка», В. Г. Левич говорит не о десяти ошибках, а подчеркивает важность одной, с его точки зрения, ошибки, заключающейся в том, что я не списал решение из книги Кольтгоффа. Но я не списал подобно В. Г. Левичу этого решения потому, что в нем краевые условия постулируются, а по моему глубокому убеждению их следует не постулировать, руководствуясь теплотехническими аналогиями, а исследовать применительно к рассматриваемым процессам электролиза. Является это ошибкой или своевременной постановкой важного вопроса — в этом мое мнение расходится с мнением В. Г. Левича.

При столкновении научных взглядов нежелательно недостаток соображений по существу обсуждаемого вопроса компенсировать многократным повторением слова «ошибка».

Подводя итоги, можно отметить, что природа явлений концентрационной поляризации для современной электрохимии не является проблемой. Но математическое выражение концентрационной поляризации оказалось задачей более сложной, чем можно было ожидать. Однако трудности решения этой задачи возросли потому, что математики-теоретики (например, В. Г. Левич) не сотрудничали в достаточной мере с электрохимиками, не учли их опыт (например, нашу работу [2]), а пошли по пути недооценки выводов электрохимии. Будем работать над дальнейшей разработкой этой задачи и совместными усилиями добиваться правильного решения.

В заключение можно сказать, что в своей статье [1] В. Г. Левич излагает общеизвестный метод расчета концентрационной поляризации, сущность которого сводится к применению второго закона Фика и постулированию краевого условия о постоянстве градиента концентрации у поверхности электрода.

В настоящей статье показано, что постулирование краевых условий для задачи о концентрационной поляризации нельзя признать удовлетворительным, так как оно приводит к следствиям, противоречащим опыту электрохимии. Отмеченные В. Г. Левичем частные расхождения с данными нами [2] уравнениями сводятся к основному расхождению в постановке задачи, в которой В. Г. Левич допускает введение физически ошибочных условий.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
1. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 29, 734, 1955.
2. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
3. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 1516, 1950.
4. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 25, 1133, 1951.
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
6. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, Гостехтеоретизд., М., 1953, стр. 186.
7. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 28, 1687, 1954.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, Москва, 1952, стр. 87.
9. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, Гостехизд., М., 1946, стр. 188—189. А. Стрэттон, Теория электромагнетизма, Гостехизд., М., 1948, стр. 26. Ф. Франк, Р. Мизес, Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, ОНТИ, М.—Л., 1937, стр. 748.
10. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, 26, 224, 1952; 28, 1417, 1954.
11. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимизд., М., 1951, стр. 54.
12. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
13. С. В. Горбачев, Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 144, 1954.
14. Р. М. Васенин, С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 28, 216, 1954.

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ В. П. СКРИПОВА и В. К. СЕМЕНЧЕНКО «ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

V. О МАКСИМУМЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ» [1]

Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич и Э. В. Матизен

В статье В. П. Скрипова и В. К. Семенченко высказывается ряд критических замечаний по поводу примененной нами методики в работе [2] при измерениях теплоемкости системы фенол—вода в критической области. Наряду с этим в этой же статье приводятся новые данные по измерению системы триэтиламин — вода.

Мы хотели бы отметить свое несогласие с критическими замечаниями, сделанными в [1] и, в свою очередь, позволить себе остановиться на методике, примененной В. П. Скриповым и В. К. Семенченко при измерениях $C_{p,\,N_2}$ жидких двойных растворов. Указанные авторы, критикуя нашу работу [2], сами не исследовали $C_{p,\,N_2}$ системы фенол — вода, в то время как нами было измерено $C_{p,\,N_2}$ обеих систем: фенол — вода и триэтиламин — вода.

При наших измерениях $C_{p,\,N_2}$ системы вода — фенол опыт проводился не только в направлении от двухфазной системы к однофазной. Для контроля проводились также измерения и в направлении от двухфазной области, т. е. при охлаждении системы. Такой метод термического анализа осуществлялся на калориметре нашей конструкции как с перемешиванием, так и без него. В первом случае изменения теплоемкости (изменения скорости охлаждения) не наблюдалось, а во втором случае при охлаждении системы можно было получить даже увеличение скорости охлаждения (соответственно кажущееся уменьшение $C_{p,\,N_2}$) в зависимости от места расположения в растворе измерителя температуры. Об этом и было написано в работе [2] «Дальнейшие измерения, проведенные на калориметре нашей конструкции методом термического анализа, показали, что уменьшение скорости охлаждения в критической области исчезает даже при слабом перемешивании».

Таким образом безразлично, вести ли опыт от двухфазной системы, или от однофазной. В том и другом случаях в критической точке $C_{p,\,N_2}$ не принимает значения, равного бесконечности, как интерпретировали свои наблюдения К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич [3].

Система в критической области очень медленно приходит в равновесное состояние. Пренебрежение этим обстоятельством может привести и, к сожалению, приводит к ошибкам экспериментального исследования термодинамических характеристик систем. Время, необходимое для достижения равновесия, зависит от многих причин. На одну из них указывал еще А. Г. Столетов: «Пока равновесие не установилось, однородности нет, когда именно оно установится — через минуту, дни или месяцы,— это зависит от особенностей снаряда» [4].

Странно, казалось бы, отрицать при таком положении роль перемешивания и отказываться от него, как делали в [1, 3, 5]. Вот что пишут авторы [3]: «Определение... теплоемкости... системы фенол—вода... оказалось вовсе не простой задачей. Сделанные нами предварительные измерения теплоемкости методом непрерывного нагревания в адиабатических условиях с достаточно интенсивным перемешиванием не увенчались успехом».

Таким образом вначале К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич получили вполне согласующиеся с нашими измерениям в [2, 6] данные, поскольку можно предположить, что ошибка их определений $C_{p,\,N_2}$ была больше или сравнима с величиной скачка $\Delta C_{p,\,N_2} = 0{,}045$ *кал/г град.* Поставив перед собой цель все-таки получить большой скачок теплоемкости, они в дальнейших исследованиях отказались от перемешивания и применили метод охлаждения раствора в герметизированном сосуде Дьюара без мешалки. При такой методике им удалось выявить резкое замедление скорости охлаждения раствора, что и было интерпретировано ими как возрастание теплоемкости $C_{p,\,N_2}$ в окрестности критической точки.

Подробный разбор экспериментальных ошибок этих авторов содержится в работе [2].

Все же В. П. Скрипов и В. К. Семенченко находят необходимым вновь возвратить-
я к вопросу о перемешивании, но уже по поводу способа перемешивания. В связи
этим необходимо остановиться на методике наших определений темплоемкости.
[2] уже указывалось, что, поскольку применяется интенсивное перемешивание, при-
одится для учета мощности теплоты, выделяемой мешалкой, значительно сократить
ремя ее работы. Мы включали мешалку периодически во время нагрева системы и
осле прекращения его до тех пор, пока не достигалось тепловое равновесие, о чем
ожно было судить по постоянству регистрируемой температуры.

В наших условиях опыта количество теплоты численно равно изменению тепло-
одержания системы, поэтому на результатах измерений не отражается прерывный
пособ перемешивания. Необхоимо лишь достижение равновесия в момент измерения
емпературы.

Согласно [7] для различных типов лопастных мешалок выделяемое тепло пропор-
ионально вязкости в степени $^1/_5$. При наших измерениях [2] теплота, выделяемая
ешалкой, не превышала 5% от теплоты, выделяемой нагревателем калориметра.
аким образом, для того чтобы повлиять
а полученные нами данные, вязкость си-
темы фенол — вода должна увеличиваться
несколько десятков сотен раз. Это не со-
ласуется с нашими определениями вязко-
ти системы фенол — вода в критической об-
асти, проведенными на вискозиметре с па-
ающим шариком, поскольку оценка изме-
ений показала, что вязкость увеличивает-
я не более чем на 35—40%*.

Следует также отметить, что авторы
аботы [9] не измеряли теплоемкости систе-
ы фенол — вода и не указывали, что они
рименяли непрерывное перемешивание.
их статье написано: «... перемешивание
ыло достаточным для того, чтобы обес-
ечить равновесие».

В нашей работе [2] указывалось, что
сли скачок в системе фенол — вода и
меется, то он лежит в пределах ошибок на-
их измерений, которые составляли 5—7%.
связи с этим мы продолжили наши изме-
ения, повысив точность определений. Нам
далось выявить скачок теплоемкости, ко-
орый не превышал 0,045 *кал/г град*. [6]. Эта величина находится в хорошем соответ-
вии с опытами по определению производной объема по температуре, ранее прове-
енными И. Р. Кричевским, Н. Е. Хазановой и Р. Л. Левинзон [10], а также с клас-
ческой теорией критических явлений.

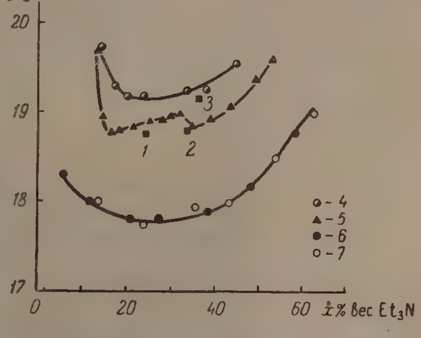


Рис. 1. Пограничная кривая системы триэтиламин — вода *4* — построена нами по данным [1]; *5* — по данным [11]; *6* — по данным [12]; *7* — по нашим данным

Эти измерения лишний раз показывают достоверность наших определений, посколь-
как методика перемешивания, так и направление пути системы при измерении C_{p,N_2}
работах [2 и 6] были одинаковыми.

Теплоемкость C_{p,N_2} системы триэтиламин—вода определялась двумя группами ис-
едователей [1,5] и [9], но все же вопрос о поведении C_{p,N_2} этой системы в критической
бласти в экспериментальном отношении оставался до конца нерешенным.

В работах первых исследователей [1, 5] была прменена методика, при которой
истема в процессе измерений не перемешивалась, и, таким образом, всегда можно
ыло ожидать, что система находится в неравновесном состоянии. Вторые исследова-
ли [9] хотя и применяли перемешивание, но их данные недостаточно полны, посколь-
было измерено C_{p,N_2} только при одной концентрации; и, наконец, как одни, так и дру-
е работали, видимо, с недостаточно чистым веществом, в частности не предохраняли
астворы триэтиламина от растворения в них двуокиси углерода из воздуха, что
огло привести к ошибочным данным.

В связи с этим мы предприняли новые измерения C_{p,N_2} системы триэтиламин — вода.

После анализа полученных данных мы пришли к выводу о том, что наши изме-
ения противоречат теории обобщенных критических явлений и не согласуются с не-
оторыми экспериментальными данными работ [1, 5].

На рис. 1 представлены пограничные кривые — по данным В. П. Скрипова и
К. Семенченко [1, 11], по данным И. Р. Кричевского, Н. Е. Хазановой и Р. Л. Лин-
иц [12] и по нашим данным. Совпадение наших данных с данными [12] и расхождение
ежду собой измерений [1, 11] показывают, что последние ошибочны. Таким об-
азом можно утверждать, что пограничная кривая имеет только один минимум, при-
одящийся на критическую концентрацию 26,1 вес. % Et_3N и на критическую темпе-
атуру 17,8° С.

* Вязкость системы триэтиламин—вода по данным [8] возрастает на 15%.

На рис. 2 представлены предельные значения теплоемкости $C_{p,N_2\,\text{гет}}$ и $C_{p,N_2\,\text{го}}$ при подходе к пограничной кривой из гетерогенной и гомогенной областей, а такж значения скачков $\Delta C_{p,N_2}$ при пересечении пограничной кривой по данным В П. Скр пова и В. К. Семенченко и по нашим данным. Удовлетворительное совпадение предельны теплоемкостей $C_{p,N_2\,\text{гом}}$ и расхождение значений $C_{p,N_2\,\text{гет}}$ лишний раз показываю как важно при измерениях перемешивать двухфазную систему даже вдали от критич ской области.

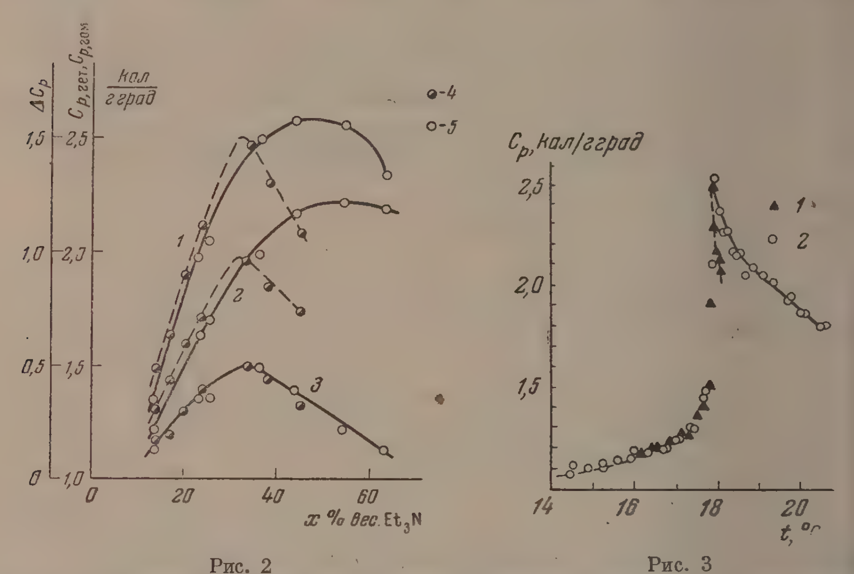


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Предельные значения теплоемкости и величины скачков. *1* — кривые пре дельных $C_{p,\,N_2,\,\text{гет}}$; *2* — кривые скачков $\Delta C_{p,\,N_2} = C_{p,\,N_2\,\text{гет}} - C_{p,\,N_2\,\text{гом}}$; *3* — кри вые предельных $C_{p,\,N_2\,\text{гом}}$; *4* — данные по [1]; *5* — наши данные

Рис. 3. Теплоемкость системы триэтиламин — вода; 35,7% в. ч. Et_3N; *1* — данн по [1]; *2* — наши данные

Из кривых рис. 2 также видно, что ни максимум предельных значений $C_{p,N_2\,\text{ге}}$ ни максимум $\Delta C_{p,N_2} = C_{p,N_2\,\text{гет}} - C_{p,N_2\,\text{гом}}$ не приходятся на критический состав, опре деленный по пограничной кривой рис. 1. Максимумы этих величин по нашим данны также не приходятся и на критический состав, определенный по визуальным наблю дениям, сделанным в работе [1]. Таким образом не подтверждается основное положени теории обобщенных критических явлений.

На рис. 3 представлена зависимость $C_{p,N_2} - t°$ по нашим данным и по данным ра боты [1]*. В этом случае также наблюдаются совпадения данных в гомогенной област и расхождения (далеко за пределами ошибок) в гетерогенной области.

Таким образом, несмотря на то, что в работе [1] был применен калориметр небол шого объема, все же при отсутствии перемешивания экспериментальные данные дл двухфазной области ошибочны. Некоторое совпадение скачков $\Delta C_{p,N_2}$ (рис. 3) може объяснить, во-первых, сравнительно большой их величиной и, во-вторых, тем, чт в самом начале образования гетерогенной системы последняя находится в более ил менее равновесном состоянии вследствие перехода ее из однофазной области. Но п мере удаления от температуры расслаивания расхождение увеличивается.

Если система не размешивается, то можно предполагать, что термодинамическ равновесие, особенно в гетерогенной области, полностью не достигается. Так как дл данной системы рост температуры сопровождается дальнейшим разделением на фаз то количество образуемой новой фазы при нагреве на $\Delta t°$ будет меньше, чем в случа установления равновесия. Но тогда и теплота, требуемая для нагрева данного кол чества неравновесной гетерогенной системы на $\Delta t°$, будет меньше, и следовательн данные по теплоемкости при этом должны быть занижены. Это и наблюдается пр сравнении кривых рис. 3.

---

* Для сравнения нам пришлось несколько сместить по температуре кривую из [поскольку температура расслаивания, как уже упоминалось выше, по данны т личается от наших данных.

Для определения температур расслаивания мы использовали оценку, предложенную в работе И. Р. Кричевского и Н. Е. Хазановой [13], и вычисляли температуру расслаивания по очевидной формуле

$$t_{рассл} = t_{гом} + \frac{\Delta t(C_{p,\ N_2,\ гет} - C_{p,\ N_2,\ пром}}{\Delta C_{p,\ N_2}},$$

где $t_{гом}$ — начальная температура нагрева системы при определении C_{p,N_2}, Δt — термометрическая ступень, $C_{p,N^2,гет}$ — предельное значение теплоемкости, $C_{p,N_2,пром}$ — экспериментальное значение теплоемкости, полученное при пересечении пограничной кривой. Эта простая оценка позволила с удовлетворительной точностью определять температуры расслаивания ,причем из нескольких серий определений C_{p,N^2} раствора одного и того же состава ошибка в определении $t_{рассл}$ не превышала $\pm 0{,}01°$ С.

В заключение след ует отметить, что данные работ [1] и [14] обнаруживают (за пределами ошибок измерений) расхождение в температурах расслаивания рабочих растворов $Et_3N—H_2O$. Так, например, точки *1*, *2*, *3* (рис. 1) не приходятся ни на одну из приведенных пограничных кривых. Это, повидимому, объясняется плохой очисткой растворов триэтиламина, несмотря на то, что авторы [1, 14] признают влияние примесей.

Дагестанский филиал
Академии наук СССР
Махачкала

Поступила
15. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Скрипов и В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 29, 174, 1955.
2. Х. И. Амирханов и И. Г. Гурвич, ДАН, 91, 221, 1953.
3. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич, Журн. физ. химии, 25, 1469, 1951.
4. А. Г. Столетов, Избранные сочинения, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1950.
5. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 25, 362, 1951.
6. Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич и Э. В. Матизен, ДАН, 100, 735, 1955.
7. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, М.—Л., 1951, стр. 214—220.
8. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, Журн. физ. химии, 26, 520, 1952.
9. G. Jura, D. Fraga, G. Maki, J. H. Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci., 39, 19, 1953.
10. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Н. Р. Левинзон, ДАН, 94, 509, 1954.
11. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, ДАН, 85, 1325, 1952.
12. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц, ДАН, 100, 737, 1955.
13. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Журн. физ. химии, 29, 1087, 1955.
14. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 29, 194, 1955.

К СТАТЬЕ О. М. ПОЛТОРАКА «ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА И ПРОБЛЕМЕ АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ»

М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин

РАВНОВЕСИЕ НА ГРАНИЦЕ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР

В своей последней статье [1] О. М. Полторак пытается вновь обосновать положения выдвинутые им ранее [2], хотя их ошибочность была уже показана [3].

Основным источником ошибок О. М. Полторака в этой статье является уравнение которое он называет «термодинамическим определением абсолютного потенциала» Согласно О. М. Полтораку

$$\Delta Z_1 = F\varphi_{обр}, \qquad (1)$$

где величина ΔZ_1 относится к процессу

$$H_3O^+ (\text{раствор}) + e\,\text{Me} = {}^1/_2\,H_2\,(\text{газ}) + H_2O + \text{Me}, \qquad (2)$$

а $\varphi_{обр}$ обозначает равновесное значение скачка потенциала (гальвани-потенциала на границе водородный электрод—раствор или абсолютный потенциал обратимого электрода, по терминологии, применяемой О. М. Полтораком (уравнения (10) и (1 его статьи [1], сохранены его обозначения).

В нашей статье [3] выведено уравнение

$$\Delta G = zF\varphi_{равн} \qquad (3)$$

[уравнение (23) этой статьи]. Здесь ΔG изменение химической свободной энергии при электродном процессе ($G = U - TS + pv$); $\varphi_{равн}$— равновесное значение скачка потенциала электрод—раствор; z, как ясно указано в статье [3], — число электронов освобождающихся при электродном процессе.

Для процесса (2) $z = -1$, так как при его протекании связывается 1 электрон. Поскольку Z и G обозначают одну и ту же термодинамическую функцию (если оставить в стороне различие между электрохимическими и химическими величинами, рассматриваемое ниже), уравнение (1) О. М. Полторака содержит ошибку в знаке.

Эту ошибку можно сделать совершенно очевидной. Так как ΔZ_1 относится к процессу (2), то

$$\Delta Z_1 = \Delta Z_1^0 + RT \ln \frac{p_{H_2}^{1/2}}{[H_3O^+]}. \qquad (4)$$

Из уравнений (1) и (4) получаем

$$\varphi_{обр} = \frac{\Delta Z_1^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2}^{1/2}}{[H_3O^+]}, \qquad (5)$$

т. е. неправильный вид зависимости потенциала водородного электрода от концентрации ионов водорода и давления газообразного водорода.

Правильная зависимость получается при замене уравнения (1) следующим

$$\Delta Z_1 = -F\varphi_{обр}. \qquad (6)$$

Нельзя предположить, что О. М. Полторак пользуется знаком потенциала, противоположным применяемому нами, так как для перенапряжения η он пишет

$$\eta = \varphi_{обр} - \varphi, \qquad (7)$$

где φ — скачок потенциала на границе электрод—раствор.

Это уравнение совпадает с нашим

$$\eta = \varphi_{равн} - \varphi \qquad (8)$$

(уравнение (25) статьи [3]), а знак η не может вызвать сомнений.

Отметим еще во избежание какой бы то ни было неясности, что в нашей статье , а также в статье М. И. Темкина [4], процесс, протекающий на водородном электроде, был представлен уравнением

$$^1/_2 H_2 (\text{газ}) + H_2O (\text{жидк.}) = H_3O^+ (\text{раств.}) + e^- (\text{в электроде}) \quad (9)$$

равнение (10) статьи [4], уравнение (14) статьи [3]). При такой записи $z = 1$, и равнение (3) дает

$$\Delta G = F\varphi_{\text{равн}} \quad (10)$$

равнение (1) статьи [4]). Сходство этого уравнения с уравнением (1) не должно вводить в заблуждение. Очевидно, что величины ΔG в (10) и ΔZ_1, имеют противоположные знаки, так как процесс (2) является обращением процесса (9).

Разумеется, ошибка в знаке по недосмотру всегда возможна, но на данную ошибку, державшуюся и в первой статье О. М. Полторака [2], было уже указано [3], так что досмотр здесь исключен. О.М. Полторак вынужден настаивать на этой явной ошиб- ибо исправление ее немедленно обнаружило бы ошибочность центрального уравне- я его статьи (см. ниже). Он пишет, что уравнение (1) «не зависит от условности в ределении электрохимического знака потенциала». Эта фраза является лишь попыт- й уклониться от обсуждения существа вопроса — очевидно, что электрический по- циал не может рассматриваться независимо от его знака.

Далее О. М. Полторак пишет: «Наш вывод оперирует с «полными» термодинами- скими функциями и не зависит от упомянутого М. И. Темкиным разделения на бычную» и «электрохимическую» части».

В действительности «полные» функции означает то же самое, что «электрохимиче- ие» функции; они разделяются на химическую («обычную») и электрическую часть. прасно О. М. Полторак пытается приписать свою неправильную формулировку И. Темкину — в статье последнего [4], как и в более поздней статье М. И. Темкина . Н. Фрумкина [3], терминология полностью разъяснена; последняя находится в со- асии с рекомендациями Международной комиссии по электрохимической номенкла- ре [5], которые уже были нами процитированы [3], так что О. М. Полторак имел лную возможность избежать путаницы*.

По смыслу вывода в статье О. М. Полторака [1] ΔZ_1 — электрохимическая ве- чина, т. е. отвечает $\Delta\tilde{G}$ в обозначениях нашей статьи. Но при равновесии электрода раствором

$$\Delta\tilde{G} = 0 \quad (11)$$

равнение (21) статьи [3]). Таким образом, если ΔZ_1 обозначает электрохимическую олную») величину, то вместо уравнения (1) для случая, когда потенциал электрода еет равновесное значение, надо писать

$$\Delta Z_1 = 0. \quad (12)$$

ли же ΔZ_1 — химическая («обычная») величина, то верно уравнение (6). Уравнение О. М. Полторака ошибочно как в том, так и в другом случае.

Очевидно, что, взяв в качестве исходного ошибочное положение, можно затем казать, что угодно. Поэтому неудивительно, что, представив неправильное уравне- (1) в качестве «тождественного определения» и комбинируя его с термодинамиче- ими уравнениями, О. М. Полторак получает, как это сейчас будет показано, далеко щие, но совершенно неверные выводы.

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА

Утверждения статьи О. М. Полторака [1] основаны на предлагаемом им уравнении

$$\Delta H_2 = F\varphi_{\text{обр}} - \lambda - q - F\eta \quad (13)$$

изменения теплосодержания при процессе

$$H_3O^+ + e\,\text{Me} = \text{MeH} + H_2O \quad (14)$$

равнения (5) и (2) статьи О. М. Полторака [1]).

Здесь $q = T\Delta S$, где ΔS — изменение энтропии при реакции (9), λ — теплота ад- бции $^1/_2$ моля H_2. ΔH_2 лишь знаком отличается от величины Q, рассматривавшейся нее [2,3], т. е. теплового эффекта разряда иона водорода.

Величина $F\varphi_{\text{обр}}$ в уравнении (13) появляется в ходе вывода О. М. Полторака на

---

* Термин «электрохимическая» в применении к термодинамическим функциям отребляется в мировой литературе только в одном смысле. Поскольку О. М. Пол- ак обнаруживает незнание того, какие функции называются электрохимическими, евидно, что имеющиеся в его статье замечания по поводу нашего изложения, исполь- ющего электрохимические функции, уже по одной этой причине лишены значения.

основании уравнения (1), т. е. она заменяет ΔZ_1. Если оставить все рассуждения О. Полторака без изменения и только исправить рассмотренную выше ошибку в зна содержащуюся в уравнении (1), то вместо уравнения (13) получим

$$\Delta H_2 = - F\varphi_{обр} - \lambda - q - F\eta.$$

Уравнение (7) теперь дает

$$\Delta H_2 = - 2F\varphi_{обр} - \lambda - q + E\varphi.$$

Из структуры уравнения (16) ясна его ошибочность — величина $\varphi_{обр}$ входит в н дважды.

Так как тепловой эффект при электрохимическом процессе определяется из нением электрохимического теплосодержания [3], величина ΔH_2 и используемая ее вычисления величина ΔZ_1 должны быть электрохимическими величинами. Вы проводится для процесса в условиях равновесия электрод — раствор (вычисле $\Delta H_2'$, уравнение (4) статьи [1]), лишь затем производится переход к общему слу путем добавления члена — $F\eta$. Мы, следовательно, должны применить уравне (12). Тогда вместо уравнения (13) получим

$$\Delta H_2 = - \lambda - q - F\eta,$$

т. е. оспариваемое О. М. Полтораком уравнение М. И. Темкина [4].

Вывод уравнения (13), данный в первой статье О. М. Полторака [2], содер наряду с рассмотренной здесь и другие ошибки, которые, однако, как указывает О. Полторак [1], не сказались на результате вследствие взаимной компенсации. Вза него в рассматриваемой статье [1] предложен «совершенно общий вывод», который существу повторяет соответствующий вывод в статье М. И. Темкина [4], с тем ед ственным отличием, что правильное уравнение (12) заменено ошибочным уравнением

Для оправдания этой замены О. М. Полторак в статье [1] многократно повторя что М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин «вместо работы обратимого процесса — ΔZ_1» п ставляют «условие равновесия $\Delta Z = 0$», говорит о «путанице величины ΔZ_1 и усло равновесия $\Delta Z = 0$» и т. п. Эти высказывания, однако, не имеют содержания. Очев но, что нельзя противопоставлять величину равенству, в частности величину равенству (12). Процессу (2) отвечает величина ΔZ_1, являющаяся функцией ряда па метров — потенциала электрода, температуры, концентраций H_3O^+ и H_2 (мы зд предполагаем, что Z обозначает то же, что $\tilde{G}$, т. е. электрохимическую величи

При определенных значениях параметров, а именно тех, которые отвечают рав весию в отношении процесса (2), $\Delta Z_1 = 0$; при других значениях параметров, очев но, $\Delta Z_1 \neq 0$.

Процесс разряда иона водорода мы записываем следующим образом:

$$H_3O^+ + e^- \text{(в электроде)} = H \text{(адсорб.)} + H_2O.$$

Как уже было подчеркнуто [3], начальное состояние, наряду с ионом H_3O^+, вк чает электрон в электроде. Энергия этого электрона зависит от потенциала электро процесс (18), как всякий электродный процесс, создает (или потребляет) электри скую потенциальную энергию. Последняя учитывается в электрохимических энер тических величинах в форме электрического члена. Так как электрон остается в г ницах рассматриваемой системы, никакого превращения электрической потенциа ной энергии в работу в акте разряда не происходит, эта энергия остается в систе

Мы надеемся, что эти разъяснения, наконец, полностью исчерпают обсуждаем вопрос.

О ВЕЛИЧИНЕ q

Рассмотрим еще выдвигаемое О. М. Полтораком новое опровержение ра М. И. Темкина по электрохимической кинетике. О. М. Полторак полагает, что как М. И. Темкин при построении потенциальных кривых пренебрегает различи между тепловым эффектом при температуре T, близкой к комнатной, Q_T и теплов эффектом при абсолютном нуле, Q_0, то в том же приближении следует пренебр величиной $q = T\Delta S$, где ΔS — изменение энтропии при процессе (9), потому что абсолютном нуле эта величина «пропадает». В действительности рассмотрение М. Темкина относится не к процессу при абсолютном нуле, а к процессу при некотор температуре, отличной от нуля, как это уже было разъяснено ранее (см. [3], стр. 15 «для каждой температуры мы получаем свою диаграмму»). Величина ΔS содержит ч $-R\ln [H_3O^+]$, поэтому она неограниченно возрастает при уменьшении H_3O^+, и п небречь произведением $T\Delta S$ нельзя. В отличие от q, величина $Q_T - Q_0$ не зависит $[H_3O^+]$ и при всех условиях мала. Ею обычно пренебрегают при такого рода расчет

Приведенная аргументация является несколько формальной. Поэтому ее поле дополнить следующим. Величина q неизвестна, так как неизвестен температур коэффициент равновесного скачка потенциала водородный электрод—раствор $\partial\varphi_{равн}/$

днако данные по температурным коэффициентам э. д. с. гальванических элементов казывают, что при обычных концентрациях растворов величина $\partial\varphi_{равн}/\partial T$ должна ть порядка 10^{-3}V/град. Этому отвечает $|q| \approx 7$ *ккал*. Энергия активации A разряда нов H_3O^+ на ртути при $\eta = 1$V равна 10 *ккал*. Таким образом при вычислении A льзя пренебрегать величиной q.

Можно провести аналогию между рассматриваемым приближением и приближенм способом расчета ΔG^0, известным как «способ Улиха». В этом способе пренебрется изменением ΔH и ΔS^0 с температурой, но отнюдь не величиной $T\Delta S^0$.

Величина q у М. И. Темкина фигурирует только в ходе вывода, но не в окончальном результате. Допустим, что О. М. Полторак прав и что величиной q можно ло пренебречь — очевидно, что это только упростило бы ход вывода, но не изменило результата*.

ОНСТАНТА ОСНОВНОСТИ» ЭЛЕКТРОДА И ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

В нашей статье [3] показано, каким образом, принимая представление о медленсти стадии разряда, можно при помощи соотношения Бренстеда найти зависимость ренапряжения от теплоты адсорбции атомного водорода на металле, служащем тодом, φ_{Me-H}. О. М. Полторак пытается опровергнуть этот вывод. На этих расждениях О. М. Полторака стоит несколько подробнее остановиться, так как они обенно наглядно демонстрируют ошибочность термодинамических выкладок О. М. олторака. В рассматриваемом выводе [3] используется представление о «константе новности» электрода K_B, которая определяется уравнениями

$$K_B = \frac{c_H}{[H_3O^+]} = \text{const}\; e^{-[\varphi]F/RT} e^{\varphi_{Me-H}F/RT} \qquad (19)$$

еличина const не зависит от природы металла).

Здесь c_H — концентрация водорода, адсорбированного на поверхности металла, торая установилась бы при наличии равновесия между электродом и раствором, т. е. отсутствие необратимых процессов, приводящих к переводу $H_{адс}$ в H_2, $[\varphi]$ — потенал электрода, измеренный относительно некоторого электрода сравнения. Критика М. Полторака сводится к утверждению, согласно которому величина $[\varphi]$ в уравнении) в действительности обозначает гальвани-потенциал («абсолютный потенциал») границе металл — раствор.

Составим цепь

$$Me_I \,/\, \text{раствор} \,/\, Me_{II} \,/\, Me_I, \qquad (20)$$

едполагая, что на поверхности металлов Me_I и Me_{II} имеется адсорбированный вород соответственно в концентрациях $(c_H)_I$ и $(c_H)_{II}$, и что Me_I и Me_{II} ведут себя, как ратимые водородные электроды. При этом мы сохраняем также прежнее предполоение об отсутствии необратимых процессов перехода $H_{адс}$ в H_2.

Из (19) следует

$$[\varphi]_I = -\frac{RT}{F}\ln\frac{(c_H)_I}{[H_3O^+]} + (\varphi_{Me-H})_I + \frac{RT}{F}\ln(\text{const}) \qquad (21)$$

$$[\varphi]_{II} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{(c_H)_{II}}{[H_3O^+]} + (\varphi_{Me-H})_{II} + \frac{RT}{F}\ln(\text{const}). \qquad (22)$$

редположим теперь, что цепь (20) работает в качестве обратимого источника электриской энергии, что вполне возможно при сделанных допущениях. Единственное изнение, которое происходит при прохождении тока через цепь (20) слева направо, ключается в переносе адсорбированного водорода с поверхности электрода Me_I поверхность электрода Me_{II}. Цепь (20) является таким образом концентрационной

* Дадим пояснение в связи с другим замечанием О. М. Полторака, хотя оно отсится к вопросу, выходящему за пределы темы данной дискуссии. О. М. Полторак шет, что М. И. Темкиным «сделано недопустимое предположение об одинаковом начении трансляционной энтропии H_3O^+ в объеме раствора и активном комплексе».

В действительности частицы в жидком растворе не обладают трансляционной нтропией, как и частицы жидкости; их движение является квазиколебательным. рансляционная энтропия приобретается при переходе из жидкого в газообразное остояние. Этим и объясняется большое возрастание энтропии при испарении («пооянная Трутона»).

цепью. Ее электродвижущая сила E может быть выражена независимо от преды[дущих] рассуждений формулой*

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_H)_I}{(c_H)_{II}} + (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I, \quad (2$$

если принять, что стандартное изменение энтропии при адсорбции H практичес[ки] одинаково на разных металлах, как это подразумевается и в уравнении (19).

Сопоставляя уравнение (23) с уравнениями (21) и (22), находим

$$E = [\varphi]_{II} - [\varphi]_I,$$

что и следовало ожидать, поскольку $[\varphi]_I$ и $[\varphi]_{II}$ в нашей трактовке — потенциал[ы], измеренные относительно постоянного электрода сравнения. Если же, следуя О. М. Полтораку, рассматривать $[\varphi]_I$ и $[\varphi]_{II}$ как гальвани-потенциалы на соответствующ[их] границах раздела, то, очевидно, должно было бы иметь место соотношение

$$E = [\varphi]_{II} - [\varphi]_I - \varphi_{II\ I}, \quad (2$$

где $\varphi_{II\ I}$—гальвани-потенциал на границе между Me_{II} и Me_I. Подставляя в (24) выраж[е]ния для $[\varphi]_I$ и $[\varphi]_{II}$ из (21) и (22), мы получаем уравнение

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_H)_I}{(c_H)_{II}} + (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I - \varphi_{II\ I}, \quad (2$$

противоречащее вытекающему непосредственно из законов термодинамики уравн[е]нию (23).

О ВЕЛИЧИНЕ α

В своей первой статье [2] О. М. Полторак пытался доказать, что из теории заме[д]ленного разряда обязательно вытекает $\alpha = 1$. Этот вывод, как было указано нами, п[о]лучался лишь при неправильном учете кулоновской поправки (т. е. поправки, уч[и]тывающей изменение энергии иона H_3O^+ в элементарном акте разряда, обусловленн[ое] перемещением заряда иона в электрическом поле двойного слоя). В рассматриваем[ой] статье О. М. Полторака [1] утверждается, что теория замедленного разряда при пр[а]вильном учете кулоновской поправки приводит обязательно к $\alpha = 0{,}75$. В действ[и]тельности одновременное принятие всех предпосылок этого вывода (расположени[е] активного комплекса в середине двойного слоя, равный наклон потенциальных кр[и]вых и др.) не обязательно, и вопрос о точном значении α, как мы уже несколько р[аз] указывали, пока остается открытым.

Отметим, что вообще значение кулоновской поправки, повидимому, переоценивало[сь].

О ПРОБЛЕМЕ АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Высказывания о роли абсолютного потенциала в электрохимической кинетик[е], содержащиеся в статье О. М. Полторака [1], полностью опираются на уравнение (13[)], ошибочно содержащее член $F\varphi_{обр}$. Исправление этой ошибки лишает, таким образом, основания всю постановку вопроса в его статье.

Все же мы считаем нужным разъяснить свои взгляды на проблему абсолютног[о] потенциала, поскольку в статье [1] они не отражены правильно.

В выводах О. М. Полторака говорится, что мнение «А. Н. Фрумкина и его школ[ы] о незначительной роли проблемы абсолютного потенциала в электрохимии неправил[ь]но». Эта формулировка точки зрения А. Н. Фрумкина, которая в различных варианта[х] неоднократно повторяется в статье О. М. Полторака, не соответствует действител[ь]ности. В цитированном виде такое утверждение не высказывалось А. Н. Фрумкины[м] и не являлось предметом коллективного суждения «его школы». Излагая взгляд[ы] А. Н. Фрумкина, М. И. Темкин писал [6]:

«В литературе высказывалось мнение, что проблема абсолютных потенциало[в] вообще лишена смысла, так как не имеет смысла само понятие «разность потенциало[в] точек в различных фазах», поскольку эта величина недоступна измерению. А. Н. Фрум[]кин не разделяет этой точки зрения. Определение скачка потенциала на границе фа[з] невозможно, если ограничиваться теми выводами, которые можно сделать из резуль[]татов измерений, без знания молекулярного строения фаз. Напротив, детальная мо[]лекулярная теория дает возможность определения отдельных скачков потенциала[;] так, например, полная теория металлов и металлических поверхностей должн[а]

* Цепь (20) вполне аналогична, например, такой амальгамной цепи

Na в Hg / раствор ионов Na^+/Na в жидком Ga / Na в Hg

(жидкие Hg и Ga не смешиваются).

ь величину скачка потенциала на границе металл — вакуум. Такие расчеты, дей-
ительно, делались рядом авторов. Современное состояние теории таково, однако,
 проблема абсолютных потенциалов не может считаться решенной. К счастью,
 решения большинства вопросов электрохимии достаточно знания нулевых точек
ктродов и нет надобности знать величины скачков потенциала на границах элек-
д — раствор».

В статьях М. И. Темкина [7] и Б. В. Эршлера [8] было указано, что для решения
да вопросов, которые в прежнее время считались неразрывно связанными с проб-
ой абсолютного потенциала, в действительности знания абсолютных потенциалов
требуется. Отсюда можно сделать вывод ([8], стр. 367), «что проблема абсолютного
енциала потеряла сейчас то значение, которое приписывалось ей в электрохимии
рнста — Оствальда». В теоретической электрохимии имеются. однако, представ-
ющие определенный интерес вопросы, которые наразрешимы без знания величины
дельных гальвани-потенциалов. Так, чтобы сопоставить найденную из модельных
четов величину химической энергии гидратации иона с доступной измерению
льной энергией гидратации, необходимо знать величину гальвани-потенциала
бсолютного скачка потенциала») на границе раствор — воздух. Вопросу о величине
леднего посвящена находящаяся в печати работа А. Н. Фрумкина, М. А. Геровича
. А. Иофа.

М. И. Темкиным было показано, что в рамках трактовки кинетики электродных
оцессов, доступной в настоящее время, знание значений отдельных скачков потен-
ала является излишним. На первый взгляд может показаться, что более глубокое
оникновение в механизм электродных процессов, которое несомненно потребует
пользования полной картины строения границы раздела, вновь выдвинет на первый
ан проблему «абсолютных потенциалов». Однако это не так. При рассмотрении ми-
оскопического строения границы раздела необходимо учитывать, как это делается,
пример, в теории сильных электролитов, что электрический потенциал и в пределах
ной фазы не имеет постоянного значения. Поэтому в будущей электрохимической
нетике вместо унаследованных из классической электростатики отдельных скач-
 потенциала придется рассматривать реальную картину распределения электри-
кого поля на границе раздела, из которой значение отдельных скачков потенциала
жет быть получено лишь при помощи некоторого проведенного в совершенно опре-
енных условиях усреднения.

Отметим еще следующее обстоятельство. Настоящая статья О. М. Полторака [1]
вит себе в первую очередь задачу восстановить значение абсолютных потенциалов
электрохимической кинетике, о чем свидетельствует и ее заглавие. В предыдущей
боте [2] речь шла не о значении абсолютных потенциалов, а об учете работы выхода
ктрона из металла. И в настоящей статье [1], когда О. М. Полторак пытается испра-
ь полученные из теории замедленного разряда соотношения, он предлагает учиты-
ь зависимость работы выхода от природы металла. Однако введение этого (ошибоч-
го) исправления нисколько не приблизило бы нас к использованию абсолютных
тенциалов. Доступная измерению разность работ выхода электрона из двух ме-
лов равна вольта-потенциалу, устанавливающемуся в вакууме между двумя точ-
и вблизи поверхности металлов при наличии между металлами проводящего кон-
кта. С некоторым приближением эта величина равна разности потенциалов точек
левого заряда указанных двух металлов. Разность «абсолютных потенциалов» двух
ктродов при одинаковом потенциале, измеренном относительно электрода сравне-
, равна недоступному непосредственному измерению гальвани-потенциалу на гра-
е между обоими металлами. Последняя величина не только не равна вольта-по-
циалу между металлами, вопреки мнению, высказываемому в статье О М. Полто-
а [1], но и не находится с ним в каком-либо известном в настоящее время соотно-
ии.

В заключение настоящего раздела укажем на несостоятельность замечания
М. Полторака о якобы имеющемся противоречии в работах А. Н. Фрумкина по
рии потенциалов нулевого заряда и по теории перенапряжения. В теории перена-
жения потому именно не нужно учитывать различие в работах выхода электрона
 различных металлов, что последнее компенсируется разницей в скачках потенциала
войном электрическом слое при одинаковом перенапряжении, зависящей от различ-
о положения соответствующих точек нулевого заряда.

Последнюю мысль можно выразить еще следующим образом. По физическому
ыслу уравнений, связывающих перенапряжение с величинами, характеризующими
алл электрода, работы выхода электрона, если бы они входили в эти уравнения,
жны были бы относиться не к процессу перехода электрона из металла в вакуум,
имеющего прямого отношения к рассматриваемым явлениям, а к процессу перехода
 в раствор. Работы же выхода электрона в раствор для двух металлов, находящихся
том же растворе при одинаковом, измеренном относительно какого-либо электрода
внения, потенциале, одинаковы*.

* В соответствии с обычным определением работы выхода здесь речь идет о работе
рехода электрона в точку раствора, находящуюся на расстоянии от поверхности
алла, значительно превышающем молекулярные размеры (и толщину двойного
оя).

Мы не ставили своей целью дать исчерпывающий разбор статьи О. М. Полтора [1], так как было бы излишне останавливаться на утверждениях этой статьи, являщихся механическим повторением утверждений предшествовавшей статьи этого автра [2], ошибочность которых была показана ранее [3].

Как это следует из дат поступления в редакцию Журнала физической хим статей М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина [3] (26. II. 1955) и О. М. Полторака [(7.III. 1955), О. М. Полтораку понадобилось всего 9 дней, чтобы ознакомиться с н шими аргументами, опровергнуть их и оформить свою статью для печати. Такая п спешность, повидимому, помешала ему внимательно рассмотреть содержание наш статьи и понять свои ошибки, подробно разъясненные в ней.

Впредь до появления нового фактического материала по рассматриваемому в просу, считаем продолжение настоящей дискуссии излишним.

Поступила
24.I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 29, 2249, 1955.
2. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 28, 1845, 1954.
3. М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 29, 1513, 1955.
4. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
5. P. van Rysselberghe, ZS. Elektrochem., 58, 530, 1954.
6. М. И. Темкин, Изв. АН СССР, ОХН, 235, 1946.
7. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии, 1950 г., Изд-во АН ССС М., 1953, стр. 181.
8. Б. В. Эршлер, Труды Совещания по электрохимии, 1950 г., Изд-во АН ССС М., 1953, стр. 357.

ОТВЕТ Б. В. ЕРОФЕЕВУ НА ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЕ «КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ТЕЛ»

М. М. Павлюченко

В статье [1], опубликованной нами в Журнале физической химии, излагаются новые положения о механизме гетерогенных химических реакций. В одном из номеров Журнала физической химии опубликовано письмо Б. В. Ерофеева [2], в котором он указывает на недостаточную обоснованность некоторых взглядов, развиваемых нами.

Выдвинутые в письме возражения не явились для нас неожиданностью, так как они в основном содержат известные нам аргументы. Прежде чем перейти к рассмотрению и показу их необоснованности, я остановлюсь кратко на истории вопроса.

Характерной особенностью гетерогенных реакций является нарастание скорости во времени. На протяжении почти 50 лет все закономерности, наблюдаемые в гетерогенных реакциях, точно так же, как и нарастание скорости во времени, объясняли каталитическим действием твердого продукта реакции. В нашей работе мы указывали, что лишь для реакций разложения взрывчатых веществ можно считать экспериментально доказанным, что продукт реакции, находящийся не только в твердом, но в ряде случаев и газообразном состоянии, ускоряет разложение.

Многие исследователи, в том числе и Б. В. Ерофеев [3], пытались экспериментально доказать каталитическое действие продукта реакции и получали результаты, обратные ожидаемым.

В докторской диссертации П. И. Белькевича [4], работавшего под руководством Б. В. Ерофеева, вопросам изучения природы катализа и экспериментальному доказательству того, что нарастание скорости обусловлено катализом образующегося твердого продукта реакции, отводилось одно из главных мест. Вместо ожидаемого увеличения скорости реакции при внесении конечного продукта получали либо значительное замедление, как, например, при разложении оксалата серебра, либо не получали никакого эффекта. На эти работы, как и на работы, выполненные Б. В. Ерофеевым, я ссылаюсь в своих статьях и указываю, что полученные результаты находятся в противоречии с развиваемыми ими теоретическими воззрениями. Возражений со стороны Б. В. Ерофеева в этом письме не последовало. Противоречие между опытом и теорией в исследованиях Б. В. Ерофеева последний объяснял слабым контактом между исходным твердым веществом и вносимым твердым продуктом реакции (малым числом точек соприкосновений). Чтобы увеличить поверхность соприкосновения, готовились таблетки. Однако в этом случае противоречие между опытом и теорией выражалось еще в более сильной форме [4].

В кандидатской диссертации Е. С. Осиновика [5] делалась попытка также доказать экспериментально каталитическое действие твердого продукта реакции. В этом случае продукт наносился на поверхность кристаллов исходного вещества путем распыления (испарения) в вакууме. При этом почти вся поверхность кристаллов покрывалась продуктом реакции, находящимся в тесном контакте с исходным веществом. Скорость реакции должна была бы быть максимальной в начальный момент и убывать с течением времени. Однако и в этом случае она начиналась с нулевой скорости и протекала в одних случаях с той же скоростью, что и без нанесения твердого продукта, в других случаях с еще меньшей скоростью [5].

Таким образом все попытки Б. В. Ерофеева доказать экспериментально ядерно-каталитическую теорию топохимических реакций приводили всегда к отрицательным результатам. В нашей работе на это указывается, и Б. В. Ерофеев этого положения не оспаривает, и, повидимому, его оспаривать нельзя. С фактами надо считаться; всякая теория должна находиться не в противоречии с фактами, а в согласии с ними. Как бы результаты с добавками конечного твердого продукта реакции ни истолковывались, ясно одно, что эти опыты ставились с целью прямого доказательства каталитического действия твердого продукта реакции. К отрицательным результатам привели и наши опыты при изучении каталитического действия твердого продукта в других реакциях [6]. Как можно после этого объяснять все экспериментальные данные и наблюдаемые на опыте закономерности ядерно-каталитической теорией. Такой подход к реакциям ничего хорошего для изучения их механизма не даст.

Рассмотрим сейчас замечания и возражения, сделанные Б. В. Ерофеевым по некоторым вопросам моей статьи. Во введении он указывает, что критика взглядов уже дана им в его статье [7] и ответа на эту критику не последовало. Следует в связи с этим

отметить, что аргументы, приводимые в его замечаниях, не являются новыми. Они м известны из работ Шваба, Гарнера и др. и их я учитывал при написании работы. Та как Б. В. Ерофеев ставит мне это в упрек, то я постараюсь ответить не только на п следнее письмо, но и на замечания, содержащиеся в его работе [7]. Главным содерж нием указанной работы и письма является доказательство того, что в реакциях, в к торых принимают участие твердые тела, например, $A_{тв} + B_{газ} \rightleftarrows C_{тв} + D_{газ}$ в моме установившегося равновесия должно соблюдаться условие, установленное в 1916 Лэнгмюром [8]:

$$\frac{S_A}{S_C} = \frac{k''}{k'} \frac{f''}{f'} \frac{[D]}{[B]},$$

приводящее к постоянному соотношению между реакционными поверхностям исходного твердого вещества и твердого продукта реакции. По Б. В. Ерофееву, этом условию удовлетворяет только представление об автокаталитическом действии твер дого продукта, из которого, по его мнению, следует, что S_A должно равняться S_C.

В такой же точно форме изложены эти представления более 20 лет наза в монографии Шваба [9], на стр. 197. Механизм термического разложения тверды веществ, как указывает Б. В. Ерофеев, должен удовлетворять указанным условиям Положенные им в основу возражений положения являются, по нашему мнению, не состоятельными. Легко показать и обосновать, что механизм реакций, протекающи вдали от равновесий, отличается от механизма тех же реакций в момент установивше гося равновесия. Рассматриваемые нами реакции включают кристаллизационные ста дии — образование зародышей, их рост и разрушение решетки исходного твердог тела.

С. З. Рогинский [10] в своих теоретических и экспериментальных исследованиях исходя из современных представлений о теории кристаллизации, показал для хими ческих реакций, что при равновесии работа образования зародышей равна беско нечности; следовательно, они не образуются и при этих условиях. Протекание реакци вблизи равновесия связано только с разрушением кристаллов исходного веществ и ростом уже имевшихся кристаллов продуктов реакции. В этом случае мы получаем стабильный продукт реакции, что очень важно для установления термодинамическог равновесия. Если реакция протекает вдали от равновесия, то, как указывает С. З. Ро гинский и как это подтверждается экспериментальными данными, создаются условия благоприятные для образования зародышей, и в пределе при очень больших пересы щениях образуется аморфный нестабильный продукт. Если подходить к равновеси с обратной стороны, пользуясь достаточно активным и нестабильным продуктом, т можно совершенно точно утверждать, что мы не придем к термодинамически устойчи вому равновесному состоянию хотя бы уже потому, что мы пользуемся твердым про дуктом, находящимся в термодинамически неравновесном состоянии.

Например, при весьма медленном разложении $CaCO_3$ можно получить кристалл окиси кальция таких размеров, что их термодинамические свойства не будут зависет от размеров кристаллов; в других случаях при очень быстром протекании реакци получаем аморфную окись кальция большой активности. Если исходить из той и дру гой окиси, то в первом случае мы придем к термодинамически устойчивому равновес ному состоянию; во втором случае — нет, так как один из продуктов реакции находится в термодинамически неустойчивом состоянии. За примерами, подтверждающими эт положение, можно отослать к работам Завадского и Бретшнайдера [11], изучавших кинетику образования и разложения карбонатов и показавших, как зависит давлени диссоциации от дисперсности участвующих в реакции твердых тел и условий проведе ния реакции. Многочисленные экспериментальные данные по кинетике разложения кристаллогидратов [12], перманганата [13] и других веществ показывают, что твердым продуктами реакции являются вещества, находящиеся в нестабильном состоянии, и следовательно, к ним не может быть применено правило фаз.

На большую роль нестабильных продуктов в кинетике гетерогенных реакций указывают опыты Купера [14], Кольвина и Юма [15], которые показали, изучая дегид ратацию пентагидрата сульфата меди, что тригидрат сульфата меди, находя щийся в стабильном кристаллическом состоянии, разлагается со скоростью, более чем в 100 раз меньшей, чем то же вещество, находящееся в аморфном состоянии, что свидетельствует об исключительно важной роли структуры участвую щих в реакции твердых веществ. Таким образом первый и второй пункты возражения Б. В. Ерофеева, основанные на применении правила фаз в одинаковой мере как к ста бильным, так и нестабильным твердым продуктам, являются ошибочными. В своей работе я уже указывал, что многие процессы (испарение и конденсация, растворение и кристаллизация и т. д.) протекают на границе раздела двух фаз, подчиняются правилу фаз и тем не менее никто, в том числе и Б. В. Ерофеев, не может сказать, что протекани указанных процессов на границе двух фаз является результатом каталитическог действия.

Можно назвать ряд химических реакций: разложение окиси и закиси ртути, хло ристого аммония и др., которые подчиняются правилу фаз, и тем не менее протекани их на границе раздела не связано с катализом твердого твердым, так как продукты реакции находятся в газообразном состоянии. Все это показывает, что аргументация

редложенная впервые более 20 лет назад Швабом для равновесных реакций, не ожет быть использована для объяснения механизма реакций, протекающих вдали от авновесия с образованием нестабильных продуктов. К таким реакциям нельзя примеять правило фаз. Заметим также, что большинство реакций протекает необратимо, к ним правила фаз, а следовательно, и выводы, которые делает Б. В. Ерофеев из этого. еприменимы.

В третьем пункте возражений указывается, что энергия активации, наблюдаемая а опыте в таких реакциях, как образование кристаллогидратов, аммиакатов, карбоатов и т. д., представляют собой составную величину.

$$E_{\text{оп}} = E_{\text{ис}} - Q_{\text{адс}}. \tag{1}$$

Приводимое Б. В. Ерофеевым уравнение, как известно, применимо к реакиям $A_{\text{газ}} \rightarrow B_{\text{газ}}$, протекающим на катализаторе, поверхность которого остается процессе реакции неизменной, адсорбция газа подчиняется уравнению $x = kp_A$ и станавливается адсорбционное равновесие. В случае реакций образования кристаллоидратов, карбонатов и аммиакатов поверхность непрерывно меняется вследствие того, то поверхностные молекулы твердой соли вступают в реакцию, и в последнем случае олная замена поверхностей происходит в течение 10^{-4}— 10^{-5} сек., т. е. в период времени, в течение которого не может установиться адсорбционное равновесие. Энергия ктивации образования карбонатов, кристаллогидратов находилась исследователями, ак указывается в нашей работе, не из температурного коэффициента образования казанных солей, а из температурного коэффициента разложения этих солей, к котоому приводимое Б В. Ерофеевым уравнение $E_{\text{оп}} = E_{\text{ис}} - Q_{\text{адс}}$ совершенно неприенимо, и вычисляемая из уравнения $q_2 = Q - q_1$ энергия активации q_1 образования арбонатов и кристаллогидратов, а также аммиакатов, не связана с уравнеием (1).

На нулевое значение энергии активации реакций образования аммиакатов и криталлогидратов указывают также С. З. Рогинский [10] и В. Е. Гарнер [16], что нами ля аммиакатов доказано экспериментально. Последний [16] приводит в своей статье яд экспериментальных данных доказывающих нулевое значение энергии активации образования карбонатов. Нет теоретических оснований считать, что сольватация онов, обусловленная электростатическим взаимодействием ионов с дипольными молекулами аммиака или воды, требует энергии активации.

Для обоснования развиваемых теоретических положений мы пользовались экспериментальными данными и фактами, полученными как нами, так и другими исследоваелями. В частности, мы ссылаемся на свои работы по кинетике окисления смоляных кислот, в которых показано, что одна и та же реакция при изменении структуры смоляных кислот протекает в кинетическом отношении по-разному — с нарастанием скоости и без нарастания. С удивительной «простотой», вопреки всем экспериментальным анным, Б. В. Ерофеев утверждает, что продукты реакции окисления смоляных кисот дают твердые растворы с исходным веществом, и поэтому результаты этих опытов е могут быть использованы для обоснования влияния структуры на характер кинетиеских кривых. Образование твердых растворов он обосновывает в своей статье тем, то канифоль представляет собой твердый раствор смоляных кислот и продуктов их кисления [7]. Следует в связи с этим подчеркнуть, что канифоль не представляет сой твердого раствора ни замещения, ни внедрения (других растворов нет), а переохажденную стеклообразную жидкость, ничего общего не имеющую с твердыми расворами. Рентгенографические исследования не позволяют установить кристалличекую структуру канифоли.

Если бы действительно при окислении смоляных кислот образовывались твердые астворы, то реакция должна была бы протекать в диффузионной области, а не в кинеической, как это имеет место в наших опытах. Реакции, протекающие в диффузионной бласти, как известно, протекают без нарастания скорости, причем кристаллическая ешетка при образовании твердых растворов не должна была бы изменяться, в то время ак при окислении она изменяется.

Мы считаем, что доводы в пользу цепного механизма окисления смоляных кислот, снованные на действии ингибиторов, не являются убедительными. Действие тех же нгибиторов на окисление смоляных кислот, а также инициаторов абиетата кобальта других изучал 30 лет назад Дюрон, посвятивший этому вопросу более семи абот, которые в работе Б. В. Ерофеева не цитируются, приходит на основании спектрокопических данных к выводу, что действие ингибитора связано с образованием комплекса. Кстати замечу, что у нас нет никаких оснований отрицать возможность цепого механизма во многих обычных топохимических реакциях. Такой случай нами ассмотрен в одной из работ [17].

В подавляющем большинстве случаев скорость линейного передвижения реакций ависит от кристаллографического направления, что, несомненно, связано с кристалли-еской структурой реагирующего твердого тела. Б. В. Ерофеев считает, что характер зависимости скорости реакции зависит от формы ядер [20] или кристаллов тверого продукта реакции. Это собственно является следствием ядерно-каталитичекой теории гетерогенных реакций.

Однако многочисленные опыты показывают, что твердый продукт реакции находится в аморфном состоянии. Кристаллизационная стадия в реакциях может значительно отставать от химического процесса и проходить вдали от реакционной поверхности твердого тела. Поэтому форма ядер или кристаллов продукта реакции может отличаться от формы реакционной поверхности.

Приводимая в работе [7] и в письме сферическая форма ядер серебра в реакциях восстановления бромистого серебра, которая, как указывает Б. В. Ерофеев, не может быть объяснена развиваемыми нами представлениями, не может служить аргументом для возражений, так как реакция восстановления бромистого серебра является электрохимической реакцией и управляется совершенно другими законами — возникновением разности потенциалов на границе серебро—раствор. Что касается образования сферических ядер при выветривании хромовых квасцов, то этот вопрос требует своего изучения, точно так же как и вопрос образования круглых фигур растворения у пятиводного сульфата меди и шестиводного сульфата никеля. Растворение не является каталитическим процессом, и тем не менее образуются зародыши круглой формы. Повидимому, здесь играют существенную роль напряжения, радиально распространяющиеся как на поверхности, так и в глубь кристалла.

Как нами уже упоминалось, многочисленные опыты по изучению каталитического действия твердого продукта реакции на скорость разложения дали отрицательные результаты. Проут и Томпкинс, на работы которых [18] мы ссылались в своей статье, перед началом опыта облучали перманганат ультрафиолетовым светом и бомбардировали катодными лучами, причем то и другое приводило к образованию твердых продуктов реакции и не оказывало никакого эффекта на скорость разложения. В то же время указанные авторы констатируют, что добавка продукта реакции к целым кристаллам уменьшает время разложения, в случае же растертых кристаллов почти никакого эффекта не наблюдается.

В связи с возникшим спором о каталитическом действии твердого продукта реакции на скорость разложения перманганата калия, я хотел бы обратиться к работе Зимхена [19]. Зимхен подробно изучал каталитическое действие свежих продуктов распада $KMnO_4$, находившихся пять дней в контакте с воздухом и MnO_2 (марки «ч. д. а») на скорость распада $KMnO_4$ в вакууме. Во всех случаях не обнаружено ни ускорения, ни изменения индукционного периода. Более того, добавка значительных количеств MnO_2 слегка замедляет разложение $KMnO_4$. Зимхен в указанной работе делает ссылку на работы Проута и Томпкинса [18] по разложению перманганата, выполненные последними на 10 лет раньше. На основании полученных результатов Зимхен приходит к выводу, что полученные как им, так и другими исследователями уравнения распада, основанные на представлении о каталитическом действии твердого продукта реакции, являются формальными и не выражают физико-химической сущности процесса.

Белорусский государственный университет
Минск

Поступила
6.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 29, 39, 1955.
2. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. химии, 29, 1136, 1955.
3. Б. В. Ерофеев, К. Трусова, Журн. физ. химии, 12, 346, 1938.
4. П. И. Белькевич, Докторская диссертация, АН БССР, 1952.
5. Е. С. Осиновик, Кандидатская диссертация, АН БССР, 1952.
6. М. М. Павлюченко и Е. Н. Вайнштейн, Журн. физ. химии, 29, 1173, 1955; М. М. Павлюченко и Я. С. Рубинчик, Журн. прикл. химии, 24, 6, 1951; М. М. Павлюченко, Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина, серия хим., 14, 19, 1953.
7. Б. В. Ерофеев, Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина, сер. хим., 14, 1953.
8. I. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 2265, 1916.
9. Г. М. Шваб, Катализ, 1934, стр. 197.
10. С. З. Рогинский, Журн. физ. химии, 12, 427, 1938.
11. J. Zawadzki, S. Bretsznajder, Zs. Elektrochem., 41, 215, 1935.
12. Kohlschütter u. Nitschmann, Zs. phys. Chem., Bodenstein-festband, 494, 1931. Slonim, Zs. Elektrochem., 36, 439, 1930.
13. С. З. Рогинский, Е. И. Шмук и М. Я. Кушнеров, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1950.
14. Cooper, Colvin a. Hume, Trans. Farad. Soc., 29, 576, 1933.
15. Cooper a. Hume, Trans. Farad. Soc., 34, 8, 1938.
16. В. Е. Гарнер, Усп. химии, 8, 1173, 1939.
17. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 29, 996, 1955.
18. E. G. Prout a. F. S. Tompkins, Trans. Farad. Soc., 40, 488, 1944.
19. A. E. Simchen, Bull. Soc. chim. de France, № 5, 639, 1954.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К МЕХАНИЗМУ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Н. П. Жук

В свое время при рассмотрении процессов высокотемпературного окисления же-за и стали мы показали [1], что пренебрежение математической обработкой опытных нных, наряду с неверным их физиическим истолкованием, может привести к проти-речивым и, зачастую, ошибочным выводам. Несколько позже, при обсуждении ре-льтатов собственных опытов по окислению железа и стали при высоких температурах], мы указали на произвольность истолкования некоторыми исследователями [3, 4] ытных данных по окислению железа во времени, как подчиняющихся уравнению $^2 = k\tau$.

По нашему мнению, такой упрощенный подход только затрудняет выяснение тинного механизма окисления и факторов, влияющих на него. Нами было показано], что процесс окисления железа и стали в интервале температур 400—1100° С про-кает во времени по параболической зависимости $\Delta g^n = k\tau$, показатель которой n меняется в широких пределах с изменением температуры.

Недавно вышел специальный сборник работ, посвященный процессам окалино-разования на металлах и сплавах, главным образом на железе и сталях [5]. Следует чески приветствовать повышение интереса к проблеме жаростойкости металлов сплавов, о чем свидетельствует значительное число работ, вошедших в упомянутый рник и выполненных одной школой и по единой методике; однако некоторые выводы следователей вызывают сомнения. В ряде случаев это обусловлено или недостаточно ательной обработкой опытных данных, или подчинением последней желанию полу-ть ожидаемую зависимость.

В большинстве работ сборника исследователи делают вывод, что при достаточно льших выдержках коррозия исследованных металлов и сплавов протекает во времени закону параболы $\Delta g^2 = k\tau$, что эквивалентно признанию чисто диффузионного ханизма процесса. Только в двух работах ([5] стр. 21 и 36) кинетика описывается авнением $\Delta g^2 + a\Delta g = b\tau$, что эквивалентно признанию соизмеримости скоростей ффузии и химической реакции. Хотя наши собственные опытные данные по окислению леза и стали [2] привели нас к иным выводам, мы были склонны объяснить это щественным различием в длительности испытаний: длительность наших опытов, про-денных в Московском институте стали, была выбрана порядка времени нагрева ме-лла при горячих технологических процессах его обработки (эти данные представляют терес для металлургического производства), длительность опытов в Ленинградском иверситете была порядка времени эксплуатации металлических изделий при высоких пературах, что делает эти данные интересными для эксплуатационников. Однако олненная нами обработка опытных данных, приведенных в упомянутом выше сбор-ке, дает нам основание не согласиться в ряде случаев с его авторами. Для этих целей воспользовались опытными данными исследователей, приведенными ими в виде лиц.

В. В. Ипатьев и К. В. Кострюкова, исследуя коррозию стали (0,15% С; 0,35% Mn; 0% Si) в чистом сероводороде при температуре 250° С, получили опытные данные, иведенные нами в столбцах 1 и 2 табл. 1 ([5], стр. 74).

Исследователи ([5], стр. 75) приводят зависимость квадрата привеса от времени с. 1), на основании рассмотрения которой делают вывод, что «... начало опыта не т прямой, однако по истечении некоторого времени кривая квадрат привеса — вре-переходит в прямую. А это говорит о том, что на участке кривой от A до B скорость оцесса подчиняется уравнению параболы». Постоянство константы скорости, вы-ленной по уравнению

$$k = \sqrt{\frac{\Delta g_2^2 - \Delta g_1^2}{\Delta\tau}} \qquad (1)$$

значения приведены в столбце 3 табл. 1) , по мнению исследователей, говорит о дования процесса закону параболы. Таким образом исследователи получили ожидае-

мую зависимость. Постоянную k квадратичной параболы $\Delta g^2 = k\tau$ следует рассчит
вать не по приведенному выше уравнению, а по уравнению

$$k = \frac{\Delta g_2^2 - \Delta g_1^2}{\Delta \tau}.$$

Значения k, рассчитанные нами, приведены в столбце 4 табл. 1, из котор
следует, что ни о каком постоянстве этой величины говорить нельзя. Если нанес

Таблица 1

Продолжительность от начала опыта τ (мин.)	Привес на единицу поверхности Δg (мг/см²)	$k = \sqrt{\frac{\Delta g_2^2 - \Delta g_1^2}{\Delta \tau}}$ * (мг/см² мин.$^{1/2}$)	$k = \frac{\Delta g_2^2 - \Delta g_1^2}{\Delta \tau}$ (мг²/см⁴ мин.)	$\lg \tau$	$\lg \Delta g$
15	0,186	0,048	0,002	1,176	—0,730
30	1,550	0,397	0,158	1,477	0,190
90	7,200	0,908	0,824	1,954	0,857
180	13,400	1,191	1,418	2,255	1,127
270	16,700	1,051	1,105	2,431	1,223
360	21,500	1,427	2,036	2,556	1,332
450	25,500	1,445	2,088	2,653	1,407
540	27,000	0,935	0,874	2,732	1,431
		Среднее из последних 6 замеров 1,16			

* При вычислении значений k исследователями ([5], стр. 74) допущена ошибк
В столбце 3 нами приведены исправленные значения k.

опытные данные исследователей на график в координатах привес — время (рис. 2
то получится сложная кривая, состоящая из двух участков и свидетельствующ
о растрескивании пленки продуктов коррозии при $\Delta g > 17$ мг/см². Разрушен

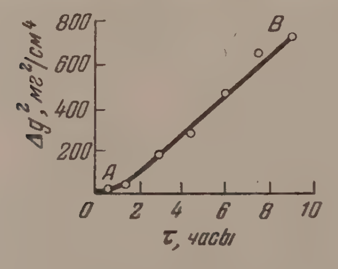


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. $\Delta g^2 = f(\tau)$ для коррозии стали (0,15% C; 0,35% Mn; 0,20% Si) в чистом H_2
при 250° C [5]

Рис. 2. $\Delta g = f(\tau)$ для коррозии стали (0,15% C; 0,35% Mn; 0,20% Si) в чистом H_2
при 250° C

пленки обусловлено возникновением в ней больших внутренних напряжени
(образование FeS из Fe сопровождается увеличением объема в 2,6 раза) и ее мал
механической прочностью. Если опытные данные представить на графике в коорд
натах $\lg \Delta g = f(\lg \tau)$, используя для этих целей данные столбцов 5 и 6 табл.
получится сложная зависимость (рис. 3), которая, начиная с $\tau = 90$ мин., переход
в прямую. Из угла наклона этой прямой можно определить показатель n парабо
лической зависимости $\Delta g^n = k\tau$; $n = \mathrm{ctg}\,\alpha = 1{,}3$. Таким образом протекание процес
коррозии во времени описывается не квадратичной параболой ($n = 2$), а параболич
ским уравнением $\Delta g^{1,3} = k\tau$, что указывает на соизмеримость скоростей диффузи
($n = 2$) и самой реакции взаимодействия ($n = 1$), т. е. на диффузионно-кинетически
контроль.

Те же исследователи при изучении коррозии стали в чистом сероводороде при ...мпературе 340° С получили опытные данные, приведенные нами в столбцах 1 и 2 ...бл. 2 ([5], стр. 76).

Таблица 2

...родолжи-...льность от ...ала опыта τ (мин.)	Привес на единицу поверхности Δg (мг/см²)	$k=\sqrt{\frac{\Delta g_2^2-\Delta g_1^2}{\Delta\tau}}$* (мг/см² мин.$^{1/2}$)	$k=\frac{\Delta g_2^2-\Delta g_1^2}{\Delta\tau}$ (мг²/см⁴ мин.)	lgτ	lgΔg
15	5,0	1,29	1,66	1,176	0,699
30	6,4	1,03	1,06	1,477	0,806
90	13,7	1,56	2,43	1,954	1,137
180	20,0	1,54	2,37	2,255	1,301
270	38,9	3,52	12,39	2,431	1,560
360	55,8	4,22	17,81	2,556	1,747
480	66,8	3,35	11,22	2,684	1,825
540	76,3	4,76	22,66	2,732	1,883
600	84,9	4,81	23,14	2,778	1,929
660	93,9	5,18	26,83	2,820	1,973
690	97,1	4,51	20,34	2,839	1,987
		Среднее из последних 7 замеров 4,34			

* При вычислении значений k исследователями ([5], стр. 76) допущены ошибки. ...столбце 3 нами приведены исправленные значения k.

Постоянство значений k (начиная с некоторых значений τ), вычисленных по ...авнению (1), В. В. Ипатьев и К. В. Кострюкова рассматривают как подтверждение

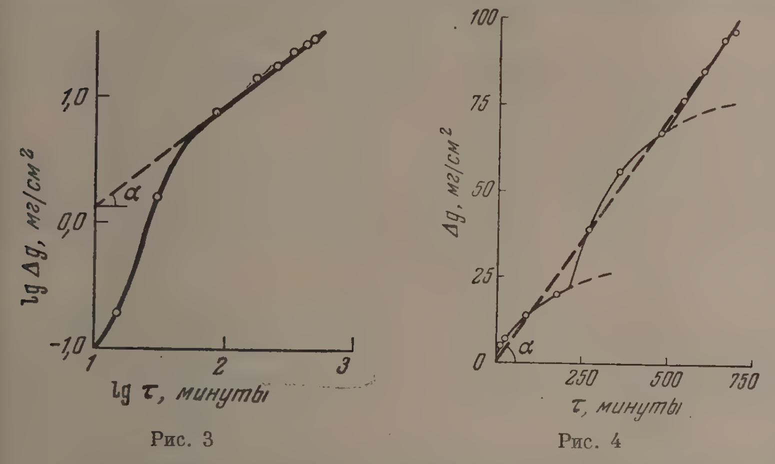


Рис. 3

Рис. 4

...с. 3. lg $\Delta g = f(\lg\tau)$ для коррозии стали (0,15% С; 0,20% Si; 0,35% Mn) в чистом H_2S при 250° С

...с. 4. $\Delta g = f(\tau)$ для коррозии стали (0,15% С; 0,35% Mn; 0,20% Si) в чистом H_2S при 340° С

...едования процесса во времени закону квадратичной параболы, отклонения от ...торого они отмечают только в начале процесса ([5], стр. 76).

Мы уже указывали выше на искусственность приема вычисления значений ...тоянной уравнения параболы $\Delta g^2 = k\tau$ по уравнению (1). Если рассчитать эти ...чения по уравнению (2) (столбец 4, табл. 2), то можно будет отметить их весьма ...ближенное постоянство, только начиная с $\tau = 540$ мин. Графическое изображение ...тных данных в координатах $\Delta g = f(\tau)$ дает сложную кривую (рис. 4, сплошные ...ии), состоящую из трех участков и свидетельствующую о периодическом разру...нии пленки продуктов коррозии, причины которого указаны нами выше. ...тересно отметить, что первое растрескивание пленки происходит примерно при

той же ее толщине, что и в опыте при 250° С. Для практических целей опытны данные можно приближенно описать прямой (пунктирная линия) $\Delta g = 0{,}14 \cdot \tau$ *мг/см* где τ — время в минутах. Нетрудно заметить, что на графике с координатам $\lg \Delta g = f(\lg \tau)$ (рис. 5) хорошо спрямляются все три участка исходной кривой Из наклона прямой для начала процесса может быть найден показатель параболи ческой зависимости $\Delta g^n = k\tau$; $n = \operatorname{ctg} \alpha_1 = 1{,}8$. Таким образом, именно в начал процесса его протекание во времени довольно близко следует закону квадратичной пара болы ($n = 2$). Из наклона третьей прямой по казатель $n = \operatorname{ctg} \alpha_3 = 1{,}0$. Таким образом, на чиная с достаточно больших значений τ, про цесс протекает во времени по линейному за кону, т. е. контролируется самой реакцие взаимодействия стали с сероводородом.

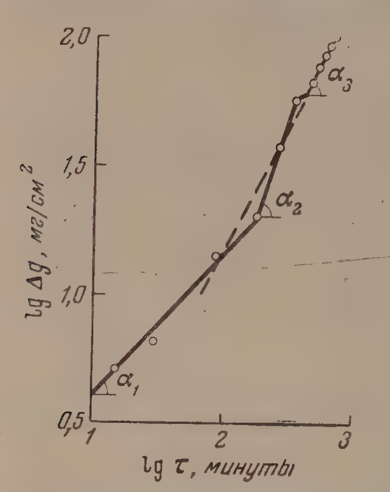


Рис. 5. $\lg \Delta g = f(\lg \tau)$ для коррозии стали (0,15% С; 0,35 % Mn; 0,20% Si) в чистом H_2S при 340° С

Обработка опытных данных В. В. Ипать ева, М. П. Морозова и В. В. Сибирской по окислению стали 1Х13 во влажном воздух ([5], стр. 95) дает для $\tau = 1{,}5$—6 час. уравне ние $\Delta g - 92 \lg \tau - 5{,}5$ *мг/см*², где τ — время в часах, а для $\tau = 6$—22 час. уравнение $\Delta g^{1,6} = 318\,\tau$, где Δg — привес в *мг/см*², τ — время в часах. Окисление той же стали в влажном воздухе при температуре 850° С начиная с $\tau = 29$ час., описывается уравнением $\Delta g^{1,2} = 22{,}1\tau$, где Δg — привес в *мг/см*² τ — время в часах.

Обработка опытных данных М. П. Мо розова и В. В. Ипатьева по окислению стал 2Х13 в атмосфере водяного пара при темпе ратуре 980° С ([5], стр. 118) дает для τ от до 7 час. уравнение $\Delta g^{1,6} = 217\tau$, где Δg — привес в *мг/см*², τ — время в часах, и только для $\tau \geqslant 7$ час. квадратичную параболу $\Delta g^2 = 1320\tau$, где Δg—привес в *мг/см*², τ—время в ча сах. Обработка опытных данных тех же ис следователей по окислению стали 2Х13 атмосфере углекислого газа при температуре 1060° С ([5], стр. 122) дает для τ о 1 до 3 час. параболическое уравнение с показателем $n = 1{,}15$, для τ от 3 до 9 час. — параболическое уравнение с показателем $n = 1{,}74$ и только для $\tau \geqslant 9$ час. — квад ратичную параболу.

Обработка опытных данных В. В. Ипатьева и Г. М. Орловой по окислени 6% хромистой стали в воздухе при температуре 900° С ([5], стр. 131) дает для от 11 до 70 час. параболическое уравнение с показателем $n = 1{,}65$, а для $\tau \geqslant 70$ час.— параболическое уравнение с показателем $n = 1{,}8$. Обработка опытных данных те же исследователей по окислению 6% хромистой стали в воздухе при температуре 700° ([5], стр. 132) дает сложную зависимость, переходящую при $\tau \geqslant 184$ час. в уравнени прямой.

Обработка опытных данных ЦКТИ, приведенных В. В. Ипатьевым и др. ([5] стр. 163), по окислению низколегированной хромистой стали в водяном паре при 550° не дала нам основания подтвердить наличие закона квадратичной параболы; при до 1500 час. опытные данные лучше охватываются логарифмическим уравнение

Изложенное выше позволяет нам подтвердить вывод, что закон квадратично параболы является весьма грубым и часто ошибочным приближением при описани процессов газовой коррозии стали во времени. В связи с тем, что закон роста окалин изменяется во времени (при достаточно широких его интервалах) и с температурой нам представляется также более рациональным определять энергию активации про цесса газовой коррозии стали не из температурной зависимости ненадежных значений k т. е. $\lg k = f(1/T)$, а из влияния температуры на опытные значения скорости коррози т. е. $\lg \Delta g = f(1/T)$. Нами ранее уже было показано [2], что исследование этого влияни является эффективным методом при изучении механизма газовой коррозии.

Институт стали им. И. В. Сталина
Москва

Поступила
7.VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 26, 315, 1952.
2. Н. П. Жук и Б. В. Линчевский, Журн. физ. химии, 28, 440, 1954
3. K. Heindlhofer, B. M. Larsen, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 21, 865 1933.
4. Т. Н. Крылова, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 89, 1938.
5. Скорость окалинообразования на металлах и сплавах, Ученые записки ЛГУ, 1954

О НЕКОТОРЫХ ПРОТИВОРЕЧИЯХ В ТЕОРИИ ЭРЕНФЕСТА О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ВТОРОГО РОДА

И. П. Базаров

Под аналогичным названием было опубликовано письмо М. П. Мохнаткина [1], з котором автор доказывает несовместимость условий о равенстве нулю изменений энтропии и объема, используемых в теории Эренфеста для фазовых переходов второго рода. Это приводит его к выводу, что формулы Эренфеста для скачков теплоемкости*

$$\Delta C_p = -T\,\frac{[\Delta\,(\partial V\,/\,\partial T)_p]^2}{\Delta\,(\partial V\,/\,\partial p)_T}, \qquad (2)$$

$$\Delta C_V = T\,\frac{[\Delta\,(\partial p\,/\,\partial T)_V]^2}{\Delta\,(\partial p\,/\,\partial V)_T} \qquad (4)$$

неправильны, «так как они «выведены» на основе противоречивых предпосылок» [1].

В настоящей заметке мы хотим показать, что утверждения М. П. Мохнаткина ошибочны и что одновременное исчезновение скачков энтропии и объема, согласно теории Эренфеста, при фазовых переходах второго рода внутренне не противоречиво. Утверждение о несовместимости условий $\Delta S = 0$ и $\Delta V = 0$ при фазовых переходах второго рода в статье [1] обосновывается тем, что эти условия, с одной стороны, приводят к формулам Эренфеста (2) и (4) для скачков теплоемкостей при фазовых переходах второго рода, а с другой стороны, из условия $\Delta S = S'' - S' = 0$ следует, по автору [1], что $\Delta C_V = 0$. Этот последний свой вывод он доказывает так.

Известно, что для конденсированных фаз

$$S' = \int\limits_0^T \frac{C'_V}{T}\,dT, \qquad S'' = \int\limits_0^T \frac{C''_V}{T}\,dT,$$

поэтому из условия $S - S' = 0$ при фазовых переходах второго рода находим

$$\int\limits_0^T \frac{C'_V}{T}\,dT = \int\limits_0^T \frac{C''_V}{T}\,dT, \qquad (5)$$

где C'_V и C''_V — теплоемкости вещества в различных фазах и T — температура фазового перехода.

«Если для теплоемкостей фаз в соответствии с современной теорией теплоемкости твердых тел принять выражения $C'_V = D_3\,(\theta_1/T)$ и $C''_V = D_3\,(\theta_2/T)$, то равенство этих интегралов возможно лишь в том случае, когда $C'_V = C''_V$ или $\Delta C_V = 0$ (теплоемкость C_V вещества в обеих фазах должна быть одинакова). Нет необходимости подробно доказывать, что всякие иные предположения в этом случае неизбежно приведут к противоречиям с фактами современного учения о теплоемкости твердых тел» [1].

Эти выводы автора являются необоснованными.

Дело в том, что в настоящее время нет такого учения о теплоемкости твердых тел, которое бы приводило при каких-либо температурах к скачкам теплоемкости, и поэтому нельзя ограниченностью современной теории теплоемкости твердых тел обосновывать и тем более «закрывать» их реальное существование.

Наличие в природе таких скачков теплоемкости указывает на недостаточность современной теории теплоемкости твердых тел, не учитывающей этих скачков, и на необходимость построения более совершенной теории теплоемкости.

Такая более совершенная молекулярная теория теплоемкости автоматически приводила бы к фазовым переходам второго рода, обосновывая и указывая границы применимости термодинамической теории Эренфеста для этих переходов.

* Нумерация формул приводится по статье [1].

5 Заказ 289

Основываясь на теории теплоемкости, приводящей к реально существующим скачкам теплоемкости при некоторой температуре T, мы из равенства интегралов (5) не можем сделать вывода, что $\Delta C_V = 0$, как это делает автор [1]. Это означает, что из условий Эренфеста для фазовых переходов второго рода $\Delta S = 0$ и $\Delta V = 0$, приводящих к скачкам теплоемкости, не следует, с другой стороны, что эти скачки не существуют (что, конечно, указывало бы на несовместимость этих условий). Поэтому вывод автора [1] о несовместимости условий Эренфеста является ошибочным.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
17. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Мохнаткин, Журн. физ. химии, 28, 561, 1954.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКИСИ АЗОТА

Е. Н. Еремин и А. Н. Мальцев

При изучении реакции окисления азота в электрическом разряде или другим пу-ем в первую очередь, очевидно, необходимо иметь представление о термодинамически авновесных концентрациях NO при образовании ее из азота и кислорода. В литера-уре встречаются, во-первых, ошибочные расчеты равновесия

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO,$$

. е. расчеты, в которых не учитывается возможность диссоциации молекул на атомы ри высоких температурах [1]. Во-вторых, в литературе имеется расчет Брине, Зюсса Рода [2], выполненный в 1931 г. и исправленный в 1935 г. [3]. Эти расчеты прово-ились с учетом диссоциации молекул на атомы и показали, что равновесная концент-ация NO с повышением температуры проходит через максимум. Но расчеты эти были ыполнены частично при помощи приближенной формулы Нернста, и в них исполь-овались устарелые значения энергий диссоциации и других термодинамических ве-ичин.

В связи с принципиальным значением, которое имеет знание точных термодинами-еских концентраций NO, мы произвели расчет этого равновесия с использованием овейших данных по энергиям диссоциации и спектроскопическим функциям свобод-ой энергии.

Таким образом речь идет о расчете равновесия:

$$\begin{array}{ccccc} (p) & & (q) & & (x) \\ N_2 & + & O_2 & \rightleftarrows & 2NO \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \\ 2N & & 2O & & \\ (y) & & (z) & & \end{array}$$

сли обозначить молярные доли NO, N, O, O_2 и N_2 соответственно через x, y, z, q и p, , взяв один моль равновесной смеси, получим пять неизвестных и следующие пять равнений, из которых три задаются соответствующими константами равновесия:

$$K_{p_1} = \frac{P^2_{NO}}{P_{N_2}P_{O_2}} = \frac{x^2}{pq},$$

$$K_{p_2} = \frac{P^2_{N}}{P_{N_2}} = \frac{y^2}{p} P_{\text{общ}},$$

$$K_{p_3} = \frac{P^2_{O}}{P_{O_2}} = \frac{z^2}{q} P_{\text{общ}}.$$

Четвертое уравнение дается выбором одного моля равновесной смеси:

$$x + y + z + p + q = 1,$$

наконец, пятое уравнение получается при использовании известного отношения исла молей азота и кислорода в исходной смеси ($N_2 : O_2 = a$)

$$a = \frac{p + 0{,}5x + 0{,}5y}{q + 0{,}5x + 0{,}5z}.$$

овместное решение этих уравнений, проводимое методом подборки ввиду неразре-имости системы в отношении хотя бы одной из переменных, дает искомый результат — авновесную молярную долю (x) окиси азота.

Для нахождения констант равновесия K_{p_1}, K_{p_2} и K_{p_3} были использованы, во-пер-ых, функции $\left(\frac{F^0 - H^0_0}{T}\right)$ для O_2, N_2, NO, N и O, приведенные в справочнике Рос-ини и др. [4] 1953 г. Во-вторых, были выбраны наиболее надежные, с нашей точки

зрения, энергии диссоциации: для азота $E_{N_2} = 9{,}76$ eV [5], окиси азота E_{NO} $= 6{,}49$eV [6] и кислорода $E_{O_2} = 5{,}080$ eV [7]. Численные значения констант равн весия, полученные с использованием перечисленных данных, приведены в табл.

Таблица 1

Константы равновесия, использованные при расчете концентраций окиси азота

T, °K	$K_{p_1} = \frac{P^2_{NO}}{P_{N_2}P_{O_2}}$	$K_{p_2} = \frac{P^2_{N}}{P_{N_2}}$	$K_{p_3} = \frac{P^2_{O}}{P_{O_2}}$
1000	$5{,}834 \cdot 10^{-9}$	$7{,}655 \cdot 10^{-44}$	$3{,}492 \cdot 10^{-20}$
1500	$8{,}974 \cdot 10^{-6}$	$3{,}481 \cdot 10^{-27}$	$2{,}177 \cdot 10^{-11}$
2000	$3{,}516 \cdot 10^{-4}$	$7{,}620 \cdot 10^{-19}$	$5{,}321 \cdot 10^{-7}$
2500	$3{,}177 \cdot 10^{-3}$	$8{,}091 \cdot 10^{-14}$	$2{,}410 \cdot 10^{-4}$
2750	$7{,}244 \cdot 10^{-3}$	$6{,}310 \cdot 10^{-12}$	$2{,}390 \cdot 10^{-3}$
3000	$1{,}371 \cdot 10^{-2}$	$1{,}854 \cdot 10^{-10}$	$1{,}439 \cdot 10^{-2}$
3250	$2{,}398 \cdot 10^{-2}$	$4{,}467 \cdot 10^{-9}$	$7{,}586 \cdot 10^{-2}$
3500	$3{,}891 \cdot 10^{-2}$	$4{,}721 \cdot 10^{-8}$	$2{,}686 \cdot 10^{-1}$
3750	$5{,}821 \cdot 10^{-2}$	$5{,}012 \cdot 10^{-7}$	$9{,}120 \cdot 10^{-1}$
4000	$8{,}413 \cdot 10^{-2}$	$3{,}048 \cdot 10^{-6}$	$2{,}416$
4500	$1{,}524 \cdot 10^{-1}$	$7{,}851 \cdot 10^{-5}$	$1{,}340 \cdot 10^{+1}$
5000	$2{,}438 \cdot 10^{-1}$	$1{,}069 \cdot 10^{-3}$	$5{,}279 \cdot 10^{+1}$

На основе полученных констант равновесия рассчитаны термодинамически ра новесные концентрации окиси азота для смесей азота и кислорода различного процен ного состава при 1 *ат* и 50 *мм* рт. ст. для каждой газовой смеси. Кроме тог три концентрации рассчитаны в целях сравнения по константам равновесия из спра вочника Кэя и Лэби [8]. Полученные равновесные проценты окиси азота даны в табл. а также графически на рисунке в виде зависимости равновесной концентрации NO с температуры.

Таблица 2

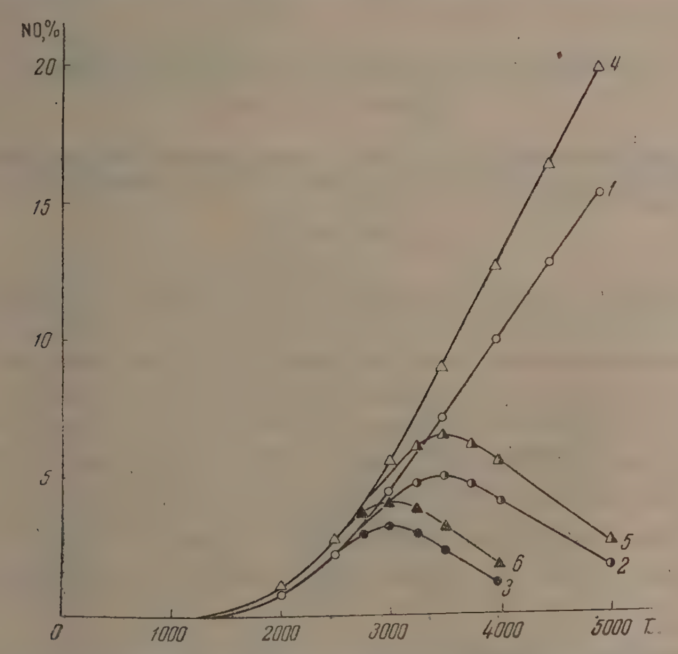
Термодинамически равновесные концентрации окиси азота в молярных процента без учета и с учетом диссоциации N_2 и O_2 для исходных газовых смесей

T, °K	% NO								
	$N_2 : O_2 = 4 : 1$			$N_2 : O_2 = 1 : 4$			$N_2 : O_2 = 1 : 1$		
	без учета диссоциации	с учетом диссоциации N_2 и O_2 на атомы		без учета диссоциации	с учетом диссоциации N_2 и O_2 на атомы		без учета диссоциации	с учетом диссоциа ции N_2 и O_2 на атом	
		$p_{общ} = 1$ *ат*	$p_{общ} = 50$ *мм* рт. ст.		$p_{общ} = 1$ *ат*	$p_{общ} = 50$ *мм* рт. ст.		$p_{общ} = 1$ *ат*	$p_{общ} = 50$ *мм* рт. ст.
2000	0,755	—	—	0,755	—	—	0,929	—	—
2500	2,218	—	—	2,218	—	—	2,741	—	—
2750	3,293	—	2,851	3,293	—	—	4,082	—	3,587
3000	4,446	4,067 (4,29) *	3,180	4,446	4,091	3,250	5,531	—	4,074
3250	5,752	4,709	2,862	5,752	—	—	7,186	5,988	3,782
3500	7,151	4,981	2,328	7,151	5,101	—	8,978	6,456	3,153
3750	8,532	4,573	—	8,532	—	—	10,764	6,091	—
4000	8,962	4,030 (4,06) *	1,279	8,962	4,212	—	12,665	5,448	1,765
4500	12,729	—	—	12,729	—	—	16,332	—	—
5000	15,255	1,755 (1,23) *	—	15,255	1,875	—	19,801	2,616	—

* Получены по константам равновесия из справочника Кэя и Лэби [8].

Из рассмотрения рисунка и табл. 2 ясно, что учет диссоциации ведет к прохождению авновесного содержания NO через максимум, абсолютное значение которого и положеие относительно оси температур весьма сильно зависят от давления.

В заключение следует указать, что аналогичный расчет равновесных процентов O был выполнен с константами равновесия K_{p_1}, K_{p_2} и K_{p_3}, взятыми из справочника



Термодинамически равновесные концентрации окиси азота в молярных процентах в зависимости от температуры для воздуха и стехиометрической смеси без учета диссоциации и с учетом диссоциации N_2 и O_2 на атомы. *1* — воздух без учета диссоциации, *2* — воздух с учетом диссоциации N_2 и O_2. $p_{общ} = 1$ ат; *3* — воздух с учетом диссоциации N_2 и O_2. $p=_{общ}$ 05 *мм* рт. ст.; *4* — стехиометрическая смесь без учета диссоциации; *5* — стехиометрическая смесь с учетом диссоциации N_2 и O_2. $p_{общ} = 1$ *ат*; *6* — стехиометрическая смесь с учетом диссоциации N_2 и O_2. $p_{общ} = 50$ *мм* рт. ст.

эя и Лэби [8]. Результаты расчетов для воздуха при атмосферном давлении, полуенные для температур 3000, 4000 и 5000 °K, также приведены в столбце 3 табл. 2. ак видно, они мало отличаются от результатов основных расчетов, что, повидимому, одтверждает достоверность полученных данных.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
15.XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

. Л. Я. Марковский, Д. А. Оршанский и В. П. Прянишников, Химическая электротермия, Госхимиздат, 1952.
. E. Briner, B. Susz, E. Rod, Helv. Chim. Acta, 14, 599, 1931.
. E. Briner, B. Susz, Helv. Chim. Acta, 18, 1468, 1935; Bull. Soc. chim. France, (V), 11, 1325, 1937.
. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimontel, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburg, 1953.
. A. G. Gaydon, Dissociation energies and spectra of diatomic molecules. London, Chapman a. Hall, 1947.
. A. G. Gaydon a. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London, A183, 374, 1944; G. Glocker, Journ. chem. phys., 16, 604, 1948.
. Tables des constantes et données numériques, Paris, 1951, No 4, 227.
. D. Кэй и Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ИИЛ, 1949, стр. 281.

О РАСЧЕТЕ ЛЕТУЧЕСТИ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ

Д. С. Циклис

В предыдущих работах [1,2] нами было показано, что объемы азота и аммиака при высоких давлениях с большой точностью можно передать уравнением Тэта [3], которое имеет следующий вид:

$$V = V_0 - CV_0 \ln \frac{B+P}{B+P_0}, \quad (1)$$

где V_0 — объем, от которого ведется отсчет, P_0 — давление соответствующее этому объему, B и C константы*.

Значения летучести азота, вычисленные по $\int VPd$ и уравнению (6)

P, am	50°			100°			150°		
	$\int VdP$	Уравнение (6)	% погр.	$\int VdP$	Уравнение (6)	% погр.	$\int VdP$	Уравнение (6)	% погр.
6 000*	$1,455 \cdot 10^6$	$1,482 \cdot 10^6$	1,85	$7,501 \cdot 10^5$	$7,871 \cdot 10^5$	0,51	$4,895 \cdot 10^5$	$4,848 \cdot 10^5$	0,97
10 000	$8,826 \cdot 10^7$	$8,965 \cdot 10^7$	1,47	$3,1 \cdot 10^7$	$3,084 \cdot 10^7$	0,52	$1,35 \cdot 10^7$	$1,388 \cdot 10^7$	0,89

* Данные П. Е. Большакова.

Можно показать, что это уравнение позволяет вычислять термодинамические функции тех газов, объемы которых оно передает.

Известно, что

$$RT\partial \ln (f/f_0) = VdP, \quad (2)$$

где f_0 — летучесть при давлении P_0, а f — искомая летучесть. Заменяя в этом выражении V через уравнение (1), получим

$$RT\partial \ln (f/f_0) = \{V_0 - CV_0 \ln (B+P) + CV_0 \ln (B+P_0)\}\, dP. \quad (3)$$

Интегрирование уравнения (3) дает

$$RT \ln (f/f_0) = \int\limits_{P_0}^{P} V_0 dP - \int\limits_{P_0}^{P} [CV_0 \ln (B+P)]\, dP + \int\limits_{P_0}^{P} [CV_0 \ln (B+P_0)]\, dP. \quad (4)$$

Обозначив

$$(B+P) = x; \quad (B+P_0) = a \text{ и } dP = dx$$

и произведя вычисления, получим

$$\ln (f/f_0) = \frac{V_0}{RT} \{[1+c+c \ln (B+P_0)](P-P_0) - C\,[(B+P) \ln (B+P) - (B+P_0) \ln (B+P_0)]\}. \quad (5)$$

Переходя к десятичным логарифмам, будем иметь

$$\lg (f/f_0) = \frac{V_0}{2{,}303\, RT} \{[1 + C + 2{,}303\, c \lg (B+P_0)]\,(P-P_0) - 2{,}303C\,[(B+P) \lg (B+P) - (B+P_0) \lg (B+P_0)]\}. \quad (6)$$

В уравнение (6) необходимо подставлять значение константы c [определенное для уравнения (1)], деленное на 2,303.

* Для азота $C = 0{,}3678$, $B = 1421$ для 50°,— 1578 для 100° и — 1716 для 150°.

Воспользовавшись данными П. Е. Большакова [4], который вычислил летучести азота при давлениях до 6000 *am* обычным путем, по $\int VdP$, мы сравнили полученные им значения летучести с вычисленными по уравнению (6).

Кроме того, подобным путем (по $\int VdP$) мы вычислили летучести азота при давлениях до 10000 *am* по данным [1] и сравнили с значениями летучести, вычисленными по уравнению (6). Данные приведены в таблице.

Как видно из таблицы, вычисленные разными путями значения летучести азота совпадают в пределах погрешности в 2%.

Таким образом предложенный метод позволяет быстро и достаточно точно рассчитывать летучесть азота при давлениях до 10 000 *am*.

Автор выражает благодарность И. Р. Кричевскому за ценные советы и помощь в работе.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
20. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Циклис, ДАН, 79, 289, 1951.
2. Д. С. Циклис, ДАН, 91, 889, 1953.
3. Tait, Report on Some of the Physical Properties of Water, 1888, стр. 47.
4. П. Е. Большаков, Журн. физ. химии, 18, 121, 1944.

ПО ПОВОДУ ПИСЬМА Ю. А. ЗАЙДЕНМАНА

Е. А. Каневский

Рассматривая содержания моих статей, опубликованных в № 7 и 8 Журнала физической химии за 1954 г., Ю. А. Зайденман утверждает: «В основе уже первой из этих статей лежит неверное допущение [формула (22) текста] о том, что при погружении металлического электрода в раствор электролита потенциал последнего не изменяется якобы вследствие невозможности существования в растворе объемного заряда».

Для того чтобы показать, насколько неправильно это изложение содержания моей статьи, я вынужден привести соответствующее место из нее: «Из уравнения (20) следует, что если металлическая фаза имеет конечный объем, а объем раствора, находящегося с ней в равновесии, бесконечно велик, то внешний электростатический потенциал металлической фазы

$$(V_m)_r = V_{ml}, \qquad (22)$$

где V_{ml} — контактная разность потенциалов металл—раствор, т. е. в этом случае внешний электростатический потенциал металлической фазы равен контактной разности потенциалов металл — раствор».

Рассмотрим уравнение (20) статьи:

$$(V_1)_r = \frac{V_{1-2}}{1 + \frac{C_1}{C_2}},$$

где V_{1-2} — контактная разность потенциалов между фазами 1 и 2, $(V_1)_r$ — внешний электростатический потенциал фазы *1*, причем индекс r показывает, что эта фаза находится в контактном равновесии с другой фазой, C_1 и C_2 — электрические емкости фаз, указанных индексами.

Из этого общего уравнения следует, что электростатический потенциал металла (m), находящегося в контактном равновесии с раствором (l):

$$(V_m)_r = \frac{V_{ml}}{1 + \frac{C_m}{C_l}}.$$

Отсюда совершенно ясно, что если объемы металла и раствора являются конечными, то

$$(V_m)_r \neq V_{ml}, \text{ т. е. } (V_l)_r \neq 0,$$

и только в том случае, когда объем металла является конечным, а объем раствора бесконечно большим

$$(V_m)_r = \frac{V_{ml}}{1 + \frac{C_m}{\infty}} = V_{ml},$$

как это и указано в приведенной выше цитате из моей статьи.

Очевидно, выполнение этих элементарных преобразований оказалось затруднительным для Ю. А. Зайденмана, и смысл моих рассуждений остался для него непонятным. Для того чтобы понять смысл уравнения (22), Ю. А. Зайденман предположил, что мною якобы введено допущение о невозможности существования объемного заряда в электролите. Введя это неправильное допущение, которого нет в моей статье, Ю. А. Зайденман сам и опроверг его, посвятив этой «интересной» задаче большую часть своего письма в редакцию.

Поступила
21. IX. 1955

О РАВНОВЕСИИ ИЗОМЕРОВ ДИХЛОРБЕНЗОЛА

И. Н. Годнев и А. С. Свердлин

При вычислении термодинамических функций изомеров дихлорбензола [1] нами ла составлена ориентировочная таблица состава их равновесной смеси. В связи тем, что теплоты превращений изомеров дихлорбензола не были точно известны, в ой таблице были приведены расчеты для нескольких вариантов при разных значеях ΔE_0^0. Недавно опубликованные данные Хаббарда, Ноултона и Хафмана [2] теплотам сгорания и образования изомеров дихлорбензола позволяют теперь ставить более точную таблицу, которая приводится ниже.

На основании данных Хаббарда, Ноултона и Хафмана [2] прирост энтальпии акций

$$\text{п-}C_6H_4Cl_2\,(\text{газ}) \rightleftarrows \text{м-}C_6H_4Cl_2\,(\text{газ}), \quad (1)$$

$$\text{п-}C_6H_4Cl_2\,(\text{газ}) \rightleftarrows \text{о-}C_6H_4Cl_2\,(\text{газ}), \quad (2)$$

и 298,16° К соответственно будет

$$\Delta H^0_{298,16}(1) = 5230 \text{ кал/моль}, \quad \Delta H^0_{298,16}(2) = 5920 \text{ кал/моля}, \quad (3)$$

куда при применении значений энтальпии изомеров дихлорбензола [1] получается

$$\Delta H_0^0(1) = 5182 \text{ кал/моль}, \quad \Delta H_0^0(2) = 5932 \text{ кал/моль}. \quad (4)$$

Константы равновесия реакций (1) и (2), рассчитанные по этим значениям ΔH_0^0 термодинамическим функциям изомеров [1], приведены в таблице.

Вычисление парциальных давлений при помощи соотношений

$$p_{\text{п}} = \frac{P}{k_1 + k_2 + 1}, \quad p_{\text{м}} = \frac{k_1 P}{k_1 + k_2 + 1}, \quad (5)$$

$$p_0 = \frac{k_2 P}{k_1 + k_2 + 1}, \quad (6)$$

зволяет найти объемный состав равновесной смеси (см. таблицу).

T, °K	Константы равновесия		Объемный состав в %		
	k_1	k_2	п	м	о
298,16	$4,41\cdot10^{-4}$	$1,04\cdot10^{-4}$	99,95	0,04	0,01
600	$3,68\cdot10^{-2}$	$1,55\cdot10^{-2}$	95,03	3,50	1,47
800	$1,11\cdot10^{-1}$	$0,55\cdot10^{-1}$	85,8	9,5	4,7

Хотя наше предположение о наименьшей энергии парадихлорбензола и наибольшей тодихлорбензола при $T = 0$°K подтвердилось, значительная разность энтальпий нергий), определяемых формулой (3), приводит к составу равновесной смеси, качевенно отличающемуся от ориентировочно рассчитанного ранее. Следует заметить, о при расчете равновесия с учетом только разных чисел симметрии и разных моментов ерции изомеров, (при указанных выше ΔH_0^0) получаются результаты, близкие к нным таблицы.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила 22.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

И. Н. Годнев и А. С. Свердлин, Журн. физ. химии, 24, 670, 1950.
W. N. Hubbard, J. W. Knowlton, H. M. Huffman, Journ. Phys. Chem., 58, 396, 1954.

К ВОПРОСУ О КЛАССИФИКАЦИИ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Д. А. Поспехов

В настоящей работе рассматривается статья Зернике [1], посвященная систематизации чистых жидкостей по величине упругости пара в тройной точке $p_{тр}$.

Зернике разместил в единой таблице разнообразные чистые жидкости в порядке соответствующем последовательному уменьшению $p_{тр}$. Указанный порядок не представлял собою какую-либо последовательность в химическом отношении. Так, например первые десять веществ в таблице таковы: PH_4Cl, P(красный), CO_2, SO_3, $AsCl_3$, SiF_4 C_2H_2 PCl_5, N_2O, Xe. На основе этой таблицы Зернике построил график зависимости lg $p_т$ от отношения $T_{кр}$: $T_{тр}$ ($T_{кр}$ — критическая температура, $T_{тр}$ — температура тройно точки, выраженные в градусах абсолютной шкалы) и нашел, что на графике можн провести единую прямую, соответствующую уравнению $\lg p_{тр} = 5{,}439 - 3{,}379\ T_{кр}/T_т$ $p_{тр}$ выражено в атмосферах). Эта прямая приблизительно соответствовала расположению точек на графике, которое в общем характеризовалось довольно значительны разбросом. Некоторое представление об этом разбросе дают приводимые ниже рис. и 2, на которых нанесена часть данных из статьи Зернике [1].

Мы покажем, что отмеченная единая прямая Зернике не имеет того универсального характера, который приписывал ей этот автор.

На рис. 1 и 2 нанесены указанная прямая и взятые из статьи [1] точки, относящиеся к рядам веществ, обладающих сходством в химических свойствах (н-алканы алканолы-1, одноосновные алкановые кислоты, галогены, галогеноводороды, благородные газы, галогениды ртути, тетрахлориды углерода, кремния, германия, олова) Как видно из рис. 1 и 2, точки для каждого из указанных рядов веществ укладываютс на обособленные кривые, различным образом расположенные относительно прямо Зернике. Надо отметить, что точки для алканов с нечетным числом атомов углерод в молекуле образуют построение, отдельное от алканов с четным числом этих атомо в молекуле. Подобного рода разграничение у алканов уже отмечалось ранее М. Д. Тиличеевым [2] и нами [3] в отношении некоторых других свойств. Точки для метана этана не нанесены. Они расположились бы далеко в стороне от линий построений дл других алканов. На наших графиках видно выпадение (из соответствующих построений) точек для бутанола-1 (рис. 1), радона и четыреххлористого углерода (рис. 2) Отмеченные отклонения (об этих отклонениях речь будет идти ниже) не изменяют общей картины, представляемой нашими графиками, которая дает возможность заключить, что прямая Зернике лишь отражает до известной степени расположение на сводном графике соответствующих построений для рядов сходных по химическим свойствам веществ. Следовательно, эта прямая не имеет того универсального характера который приписывал ей названный автор. Как видно из рис. 1 и 2, связь между lg $p_{тр}$ отношением $T_{кр}$: $T_{тр}$ нашими построениями выражается более точно, чем прямой Зернике

Отмеченное выше выпадение из соответствующих построений точек для метана этана, бутанола-1, радона и CCl_4 можно предположительно объяснить либо ошибками при опытном определении тех или иных констант, характеризующих свойств отмеченных веществ, либо недостаточной чистотой исследованных препаратов Отметим здесь указание С. В. Горбачева (в предисловии к русскому переводу табли Стэлла [4]) на недостатки в известных из литературы сведениях о физически константах индивидуальных веществ. В статье Зернике [1] нет критических суждений об использованных им константах, которые все целиком были взяты из современной справочной литературы. Сомнение вызывает величина $p_{тр}$ для радона (500 *мм*) если принять во внимание общий характер закономерностей в группах периодическо системы. У неона, аргона, криптона и ксенона $p_{тр}$ соответственно таковы: 323,5 515,6; 547,5; 600 *мм* [1]. Поэтому можно предположить, что у радона значение это константы должно превышать 600 *мм*. В этом случае, как видно из рис. 2, точк для радона расположилась бы правее точки для ксенона в соответствии с закономерностью для элементов данной группы. Аналогичное соображение возникае относительно $p_{тр}$ у бутанола-1 ($9{,}7 \cdot 10^{-6}$ *мм*), которая не гармонирует с теми ж константами для низших гомологов метанола, этанола, пропанола-1, соответственн

равными 2,2·10^{-3}; 9·10^{-6}; 4·10^{-8} *мм* [1]. Таким же образом можно подойти к истолкованию выпадения CCl_4, для которого приведена [1] $T_{тр}$, равная 250,5° K, тогда как для $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$ $T_{тр}$ соответственно таковы: 203; 226,6; 243° K [1].

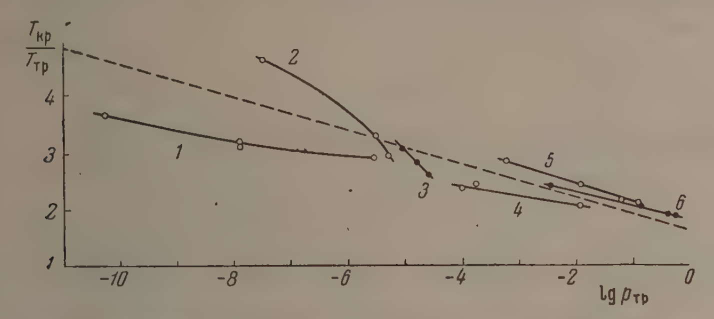


Рис. 1. Зависимость $\lg p_{тр}$ от $T_{кр}/T_{тр}$. Пунктирная линия соответствует уравнению $\lg p_{тр} = 5{,}439 - 3{,}379\ T_{кр}/T_{тр}$. *1* — справа налево: метанол, этанол (верхняя точка); бутанол-1 (нижняя точка), пропанол-1; *2* — сверху вниз: пропан, н-пентан, н-гептан; *3* — сверху вниз: н-бутан, н-гексан, н-октан; *4* — справа налево: кислоты уксусная, пропионовая, н-масляная; *5* — слева направо: фтор, хлор, бром, иод; *6* — слева направо: HF, HCl, HBr, HJ

Величины $p_{тр}$ для метана и этана никак не гармонируют с $p_{тр}$ для высших гомологов, что видно из приводимых величин: CH_4 — 70; C_3H_8 — 2,6·10^{-5}; н-C_5H_{12}—2,3·10^{-3}; н-C_7H_{16}—4·10^{-3} *мм*; C_2H_6—0,73; н-C_4H_{10}—6,6·10^{-3}; н-C_6H_{14}—1,2·10^{-2}; н-C_8H_{18}—1,9·10^{-2} *мм* [1].

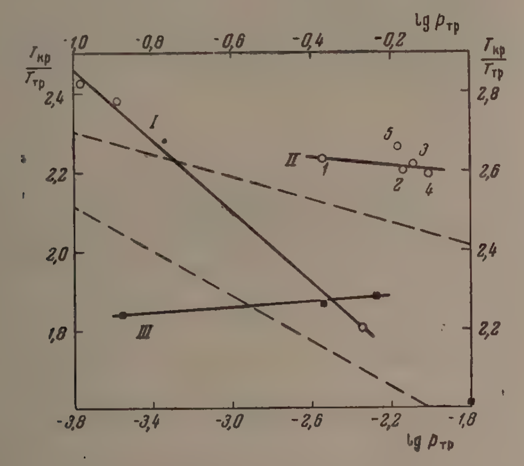


Рис. 2. Зависимость $\lg p_{тр}$ от $T_{кр}/T_{тр}$. Левая ордината и верхняя абсцисса: верхняя пунктирная линия соответствует уравнению $\lg p_{тр} = 5{,}439 - 3{,}379\ T_{кр}/T_{тр}$. *I* — сверху вниз: HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$; *II* — сжиженные благородные газы: *1* — неон, *2* — аргон, *3* — криптон, *4* — ксенон, *5* — радон. Правая ордината и нижняя абсцисса: нижняя пунктирная линия соответствует тому же уравнению; *III* — слева направо: $SnCl_4$, $GeCl_4$, $SiCl_4$ и CCl_4 (точка в правом нижнем углу)

Аналогичную картину дают значения $T_{тр}$. В данных случаях есть некоторое основание считать, что метан и этан выделяются по своим свойствам в ряду алка-

нов. Как известно, особенность такого рода вообще наблюдается у первых членов гомологических рядов (см., например, [5]).

Изложенные выше соображения и замечания говорят о необходимости проверки некоторых констант у отмеченных пяти веществ.

Сельскохозяйственный институт
Одесса

Поступила
30. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Zernike, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 69, 116, 1950.
2. М. Д. Тиличеев, В. А. Пешков, С. А. Юганов, Журн. общ. химии, 21, 1223, 1951.
3. Д. А. Поспехов, Журн. прикл. химии, 26, 647, 1953.
4. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, М., 1949, стр. 5.
5. Ю. А. Жданов, Гомология в органической химии, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1950, стр. 63.

О СУЩЕСТВОВАНИИ ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Л. И. Некрасов и И. И. Скороходов

В последнее время на страницах ряда наших журналов развернулась дискуссия о высшей перекиси водорода [1—5]. Почти все участники этой дискуссии, приводя свои опытные данные, единодушно высказали мнение о возможности существования высшей перекиси водорода.

В подтверждение этой точки зрения мы хотели бы обратить внимание на ряд работ, значительно расширяющих экспериментальную основу гипотезы. Все эти работы, главным образом, связаны с низкотемпературным взаимодействием атомарного водорода с молекулярным кислородом, а также с низкотемпературной конденсацией диссоциированных в электрическом разряде паров воды или паров перекиси водорода [6—10,12,17].

В каждом из этих трех случаев взаимодействия в ловушке, находящейся при температуре ниже — 180° С образовывалось прозрачное стекловидное вещество разного, как показал анализ, количественного состава, но одинаковой качественной природы. При нагревании этот продукт начинал бурно разлагаться с выделением кислорода. После разложения в ловушке оставался концентрированный раствор перекиси водорода в воде.

Для объяснения наблюдаемого явления в разное время и разными авторами были высказаны различные точки зрения.

Виллей [11] считал, что выделяющийся при разложении кислород является адсорбционным, т. е. возникшим в результате совместной конденсации на стенках ловушки воды, перекиси водорода и кислорода, поступающего из разрядной трубки. Естественно, что при нагревании должна была происходить десорбция кислорода.

Гейб и Гартек [6] предполагали, что при низких температурах наряду с обычной перекисью водорода может образовываться ее изомерная форма, имеющая строение.

$$\begin{matrix} H \diagdown \\ \quad\; \rangle O : O. \\ H \diagup \end{matrix}$$

Постулировалось, что при низких температурах этот изомер устойчив, а при повышении температуры начинает разлагаться на кислород и воду.

Наконец, Охара [7, 12] утверждал, что в стекловидном веществе присутствуют радикалы HO_2, которые могут рекомбинировать, образуя соединение H_2O_4. Соединение же H_2O_4 при повышении температуры разлагается на кислород и перекись водорода.

Как показали И. А. Казарновский [13], и Фехер [14] существование изомера перекиси $\begin{matrix} H \diagdown \\ H \diagup \end{matrix}\!\rangle O : O$ весьма проблематично как по структурным, так и по энергетическим соображениям. Тогда правильность той или другой из этих гипотез должна быть подтверждена присутствием в стекловидном веществе соединения H_2O_4 или радикала HO_2.

Не так давно Жигером и Секко [15,16] при исследовании инфракрасного спектра поглощения стекловидного вещества была обнаружена полоса с частотой 1305 *см*$^{-1}$. Эта полоса не отвечает ни одному колебанию в спектре воды или в спектре обычной перекиси водорода. Детальное рассмотрение привело авторов к выводу, что частота 1305 *см*$^{-1}$ соответствует колебанию атомов кислорода в радикале HO_2. Теоретический расчет дал для этой связи частоту колебания, равную 1300 *см*$^{-1}$.

Приведенный факт является пока единственным более или менее надежным экспериментальным подтверждением точки зрения Охара о присутствии в стекловидном веществе радикала HO_2 и соответственно высшей перекиси H_2O_4. Подробный анализ упомянутых работ показывает, что только гипотеза Охара способна объяснить всю совокупность известных пока экспериментальных данных, не впадая в противоречие. Проиллюстрируем это несколькими примерами.

При температурах, более низких, чем —115°С, выделение кислорода не наблюдалось даже при многочасовом выдерживании стекловидного продукта при этих условиях. Но как только температура достигала—115° С, сразу же начиналось бурное выделение кислорода, причем оно сопровождалось видимым на-глаз изменением са-

мого продукта, повидимому, его кристаллизацией. Наличие резкой температурной границы начала разложения, не зависящей от скорости и способа нагревания, не может быть объяснено с точки зрения Виллея, так как десорбция кислорода, если она имела бы место, должна происходить и ниже температуры —115°C.

При температуре —61° C продукт плавился, и скорость его разложения резко возрастала. Оказалось, что энергия активации реакции разложения в жидкой фазе равна 17—18 *ккал/моль* [12], что никак не может быть объяснено простым выделением кислорода из его пересыщенного раствора. Наиболее вероятно, как это уже предполагалось в ряде работ [1,2,5,12], здесь имеет место разложение соединения H_2O_4 по реакции

$$H_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

Другим интересным фактом является постоянство молярного отношения выделяющегося при разложении кислорода к остающейся в растворе перекиси водорода. Для взаимодействия атомарного водорода с кислородом это отношение равно 0,073 [8], для реакций в диссоциированных парах перекиси водорода оно равно 0,163 [9] и для реакции диссоциированных паров воды в опытах Охара [7] отношение равнялось 0,179, а согласно Джонсу и Винклеру [17] — 0,185. Отметим, что это постоянство, не зависящее от скорости подачи реагентов в электрический разряд, остается необъяснимым в рамках «адсорбционной» гипотезы Виллея и, напротив, хорошо согласуется с точкой зрения Охара, так как в этом случае выделившийся кислород непосредственно связан с образовавшейся, в результате разложения, перекисью водорода.

Работы, посвященные низкотемпературной конденсации систем, содержащих атомарный водород и молекулярный кислород, заслуживают самого пристального внимания. Они способствуют решению проблемы о существовании соединения H_2O_4, значительно расширяя ее экспериментальную базу.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
4. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, К. Е. Круглякова, ДАН, 83, 593, 1952.
2. П. М. Стадник, ДАН, 83, 445, 1952.
3. А. Н. Пурмаль, Журн. физ. химии, 29, 744, 1955.
4. К. Е. Миронов, Журн. физ. химии, 28, 2253, 1954.
5. А Н. Пурмаль, Журн. физ. химии, 29, 846, 1955.
6. Geib, Harteck, Ber., 65, 1550, 1932.
7. Ohara, Journ. Chem. Soc. Japan, 60, 1170, 1939.
8. Ohara, Journ. Chem. Soc. Japan, 61, 657, 1940.
9. Batzold, Luner, Winkler, Can. Journ. Chem., 31, 262, 1953.
10. Guguere, Secco, Eaton, Disc. Farad. Soc., 14, 104, 1953.
11. Willey, Trans. Farad. Soc., 30, 230, 1934.
12. Ohara, Journ. Chem. Soc. Japan, 61, 569, 1940.
13. И. А. Казарновский, Журн. физ. химии, 1, 93, 1930.
14. Fecher, Zs. ann. Chem., декабрь, 1937 (краткий реферат).
15. Guguere, Secco, Journ. Phys. Rad., 15, 508, 1954.
16. Guguere, Journ. Chem. Phys., 22, 2085, 1954.
17. Jones, Winkler, Can. Journ. Chem., 29, 1010, 1951.

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Т-04835 Подписано к печати 13/VI 1956 г. Печ. л. 19,86+3 вклейки Уч.-изд. л. 22,0
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 7¹/₄. Зак. 289. Тираж 4175 экз.
...-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.